

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD LE BOUCHER

Première thèse

Étude du dégagement cathodique de l'hydrogène sur le fer en présence d'hydrogène sulfuré

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le

1963, devant la commission d'examen

MM. CHAUDRON.. *Président.*
MICHEL A... }
M^{lle} QUINTIN..... } *Examineurs.*
M. LACOMBE.... }

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1963, Vol. XVIII, n° 4

PARIS

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD LE BOUCHER

Première thèse

Étude du dégagement cathodique de l'hydrogène sur le fer en présence d'hydrogène sulfuré

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le

1963, devant la commission d'examen

MM.	CHAUDRON..	<i>Président.</i>
	MICHEL A...	} <i>Examineurs.</i>
M ^{lle}	QUINTIN.....	
M.	LACOMBE....	



PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1963, Vol. XVIII, n° 4

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

JULIA G..... T Analyse sup. et Algèbre sup.
DE BROGLIE..... T Théories physiques.
PRENANT..... T Anat. et Histol. comp.
GRASSÉ..... T Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST..... T Chimie organique.
CHAUDRON..... T Chimie appliquée.
WYART..... T Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER..... T Zoologie.
MANGENOT..... T Biologie végétale (Orsay).
AUGER..... T Physique quantique et Relativité.
MONNIER..... T Physiologie générale.
PIVETEAU..... T Paléontologie.
ROCARD..... T Physique (E. N. S.).
CARTAN..... T Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE..... T Chimie générale.
FAVARD..... T Géométrie supérieure.
COULOMB..... T Physique du Globe.
M^{lle} COUSIN..... T Biologie animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN..... T Chimie minérale.
DRACH..... T Zoologie.
KASTLER..... T Physique (E. N. S.).
EPHROSSI..... T Génétique.
RIVIÈRE..... T Géologie (S. P. C. N.) et Sédim.
GAUTHERET..... T Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS R..... T Recherches physiques.
THOMAS A..... T Biologie cellulaire.
ARNULF..... T Optique appliquée.
MORAND..... T Physique Enseignement.
SOLEILLET..... T Physique (P. C. B.).
FORTIER..... T Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON..... T Astronomie.
PETIT..... T Biologie maritime.
QUENEY..... T Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN..... T Embryologie.
EICHHORN..... T Botanique.
DE CUGNAC..... T Biol. végétale (S. P. C. N.).
M^{lle} CAUCHOIS..... T Chimie physique.
THELLIER..... T Physique du Globe.
L'HÉRITIER..... T Biologie générale (Orsay).
GRIVET..... T Radio-électricité (Orsay).
PONCIN..... T Mécanique générale.
DUBREIL..... T Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET..... T Chimie organique.
CAGNIARD..... T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER..... T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER..... T Micropaléontologie.
JUNG..... T Pétrographie.
TRILLAT..... T Microscopie et Diffraction électroniques.
WIEMANN..... T Chimie organ. et structur.
JACQUINOT..... T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY..... T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES..... T Théories physiques.
AMIEL..... T Chimie générale.
HOCART..... T Minéralogie et Cristallogr.
MATHIEU J.-P..... T Physique (Optique).
COUTEAUX..... T Biologie animale (P. C. B.).
MAY..... T Zoologie (Orsay).
CHOQUET..... T Théorie des fonct. et Topol.
FELDMANN..... T Biologie végétale marine.
GUINIER..... T Phys. des solides (Orsay).
JOST..... T Physiologie comparée.
FORTET..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ..... T Calc. différentiel et intégral.
CHOUARD..... T Physiologie végétale.
MALAVARD..... T Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT..... T Calc. différentiel et intégral.
NORMANT..... T Synthèse organique génér.
BENARD..... T Chimie minérale.
BUNAT..... T Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ..... T Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC..... T Psychophysiologie.

ULRICH..... T Physiologie végétale.
MARÉCHAL..... T Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN..... T Théories chimiques.
CHADEFAUD..... T Botanique.
M^{lle} LE BRETON..... T Physiologie de la nutrition.
SALEM..... T Mathématiques générales.
LELONG..... T Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS..... T Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN..... T Topologie algébrique.
FRANÇON..... T Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD..... T Géog. physique et Géologie dynamique.
GODEMENT..... T Mathématiques (M. P. C.).
PISOT..... T Tech. mathém. de la phys.
ROCH..... T Géologie.
SCHATZMAN..... T Astrophysique.
TERMIER..... T Paléontologie stratigr.
ZAMANSKY..... T Mathématiques générales.
LENNUIER..... T Physique (M. G. P.).
RIZET..... T Génétique (Orsay).
ROUTHIER..... T Géologie appliquée.
M^{lle} TONNELAT..... T Physique théorique.
DIXMIER..... T Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY..... T Chimie générale.
AIGRAIN..... T Electrotechnique générale.
BRUSSET..... T Chimie systématique.
M. LÉVY..... T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
M^{lle} CHAIX..... T Chimie biologique.
M^{lle} HUREL-PY..... T Biologie végétale (P. C. B.).
PIAUX..... T Chimie (M. P. C.).
BRUN..... T Méc. théorique des fluides.
LEDERER..... T Chimie biologique.
M^{lle} DUBREIL..... T Mathém. (Agrégation).
M^{lle} LELONG..... T Mathématiques (E. N. S.).
BELLAI..... T Géologie (S. P. C. N.).
COTTE..... T Physique électricité.
DUBOIS J.-E..... T Chimie organique.
LAMOTTE..... T Zoologie (E. N. S.).
MICHEL A..... T Chimie minérale (Orsay).
OLMER..... T Energétique générale.
ROUAULT..... T Electricité (Orsay).
GAUTHIER..... T Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ..... T Chimie physique.
BROSSEL..... T Physique atomique.
BUSER..... T Physiologie comparée.
CAMUS..... T Physiol. vég. (B. M. P. V.).
CASTAING..... T Physique (Orsay).
CURIEN..... T Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE..... T Physiologie vég. (Orsay).
NOIROT..... T Evolution des êtres organisés.
PANNETIER..... T Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES..... T Zoologie.
PULLMANN..... T Chimie théorique.
TEILLAC..... T Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT..... T Biologie physico-chimique.
VILLE..... T Econométrie.
VILLEMART..... T Chimie (P. C. B.).
DODÉ..... T Chimie (Orsay).
FREYMANN..... T Recherches physiques.
GUINOCHET..... T Biologie végétale (S. P. C. N.).
ROLLET..... T Chimie (P. C. B.).
M^{lle} JOSIEN..... T Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY..... T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
ARNOULT..... T Electronique (Orsay).
CHAPELLE..... T Physique (Orsay).
DELANGE..... T Mathématiques (Orsay).
DENY..... T Mathém. génér. (Orsay).
GERMAIN..... T Méc. théorique des fluides.
LUCAS G..... T Géologie.
ALLARD..... T Chimie physique.
BERTHELOT..... T Phys. fondam. des hautes énergies (Orsay).

BRICARD..... T Météorologie et physique de l'atmosphère.
M^{lle} ALBE-
FESSARD..... T Psychophysiologie.
FRIEDEL..... T Phys. des solides (Orsay).
JULIA M..... T Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
LENDER..... T Biologie animale (S. P. C. N.) (Orsay).
MAGAT..... T Physico-chimie des radioéléments.
M^{lle} QUINTIN..... T Electrochimie.
MONOD..... T Chimie du métabolisme.
BENOIT..... T Physiologie anim. (Orsay).
DE POSSEL..... T Analyse numérique.
CHARLOT..... T Chimie analytique.
HAISSINSKY..... T Radiochimie.
LEMÉE..... T Phys. végétale (B. M. P. V.) (Orsay).
GUÉRIN..... T Chimie (M. P. C.) (Orsay).
CHATELET M..... T Chimie (P. C. B.).
JEAN..... T Physique nucléaire (Orsay).
MATTIER..... T Physique S. P. C. N.
MICHEL L..... T Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD..... T Zoologie (Orsay).
BERTEIN..... T Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES..... T Chimie des radioéléments (Orsay).
M^{lle} COUTURE..... T Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER..... T Géologie appl. sur le terr.
FRANC..... T Biologie animale (P. C. B.).
SCHNELL..... T Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI..... T Physiologie générale.
ACHER..... T Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN..... T Biologie anim. (P. C. B.).
BEAUMONT..... T Biologie anim. (S. P. C. N.).
BLAMONT..... T Géophysique ionosphère.
BOURREAU..... T Botanique.
CURIE D..... T Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA..... T Géologie.
FRÉON..... T Chimie organique (Orsay).
HELLER..... T Physiologie végétale.
TORTRAT..... T Calcul des probabilités.
CAILLEUX..... T Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN..... T Phys. (S. P. C. N.).
DAUDEL..... T Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théor. et à la physique nucléaire.
M^{lle} FOURCROY..... T Biologie végét. (S. P. C. N.).
M^{lle} CHOQUET-
BRUHAT..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
M^{lle} VEIL..... T Physiologie générale.
LWOFF..... T Microbiologie.
SIESTRUNCK..... T Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE..... T Métallurg. des métaux nucl.
BROCHARD..... T Physique (P. C. B.) (Orsay).
CABANNES..... T Mécanique générale.
LESIEUR..... T Mathém. (M. P. C.) (Orsay).
MAZET..... T Mécanique générale (Orsay).
CAIRE..... T Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET..... T Mécanique des fluides.
CORABEUF..... T Physiologie animale.
DELLOU..... T Physique de l'exosphère.
GORENFLOT..... T Botanique II (Orsay).
HOUILLON..... T Biologie animale (P. C. B.).
JULIEN J..... T Chimie (P. C. B.).
MALGRANGE..... T Tech. math. de la phys.
OLIVIER..... T Anthropologie.
NOZERAN..... T Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE..... T Physique (Ens.) (Orsay).
CHEVAUGEON..... T Botanique (Orsay).
KAHANE..... T Mathématiques (Orsay).
SAMUEL..... T Mathém. E. N. S. féminines.
KOURGANOFF..... T Astronomie (Orsay).
THIRY..... T Mécanique céleste.

Secrétaire général..... R. POULLAIN.

Que M. le professeur GEORGES CHAUDRON, membre de l'Institut, directeur du *Centre d'Études de Chimie Métallurgique* de Vitry, qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider notre jury de thèse trouve ici l'expression de toute notre reconnaissance ; nous lui devons d'avoir été initié à la recherche durant un stage à son laboratoire de Vitry.

Tous nos remerciements vont à M^{lle} QUINTIN, professeur à la Faculté des Sciences et à M. MICHEL, professeur au Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences, qui ont accepté de participer à notre jury.

A. M. le professeur PAUL LACOMBE

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma reconnaissance profonde et respectueuse à M. P. LACOMBE, professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et Directeur du *Centre de Recherches Métallurgiques* de l'*École Nationale Supérieure des Mines* de Paris. L'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches depuis de nombreuses années et son appui constant m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. R. NAVARRE, président directeur général de l'*Institut Français du Pétrole* et à M. LIMIDO, directeur de la Division Chimie Raffinage, qui m'ont permis d'entreprendre ces recherches.

J'adresse mes remerciements à mes collègues du laboratoire de Corrosion de l'*Institut Français du Pétrole* et également à M. PLESSY pour sa précieuse collaboration, à M^{lle} TARAC et M. LUBECK pour l'aide efficace qu'ils m'ont généreusement apportée.

Je remercie M^{me} FUNCK, directrice de la Division de Documentation de l'*Institut Français du Pétrole* et ses collaborateurs qui ont bien voulu m'apporter leur aide dans l'impression de ce travail.

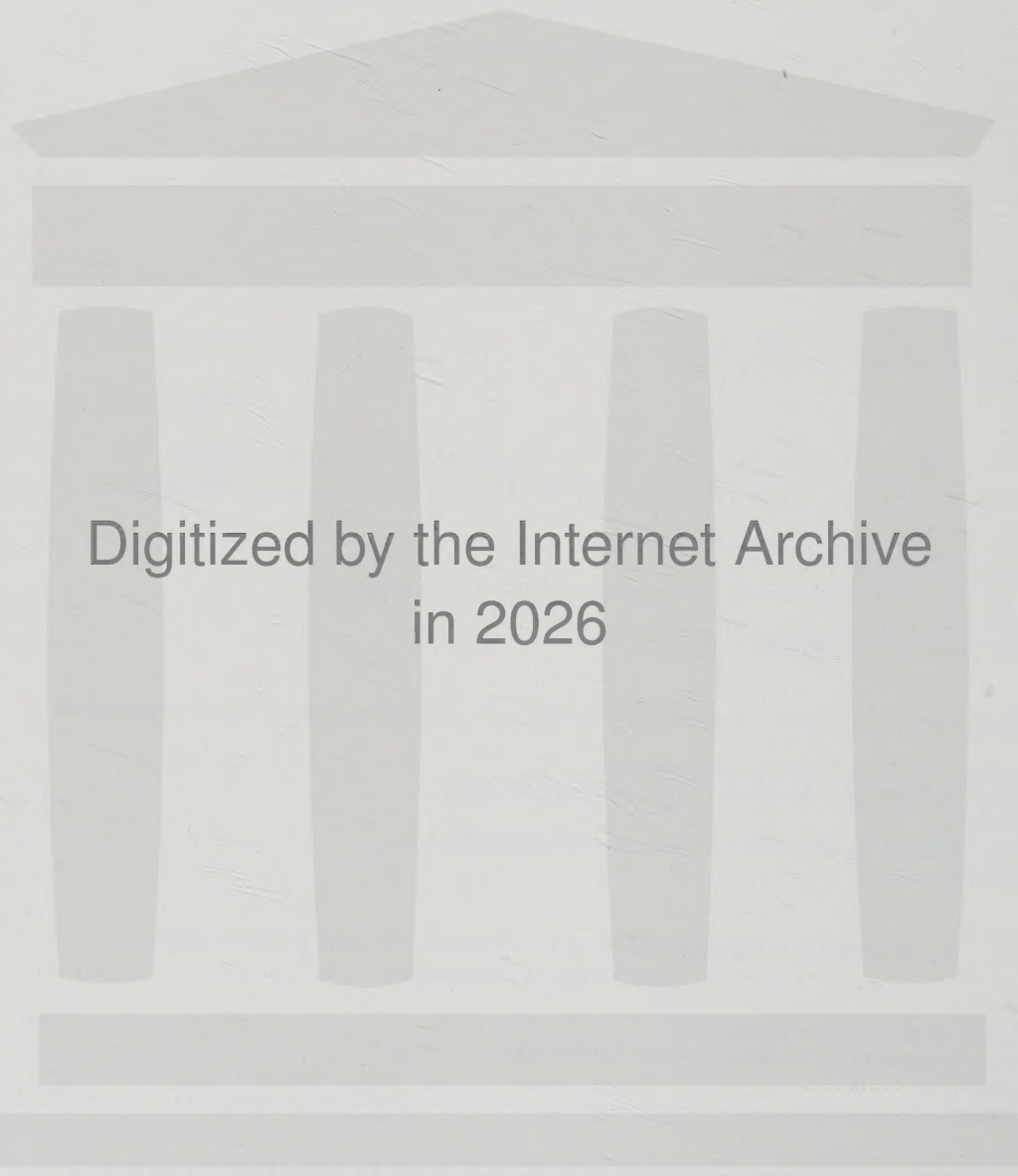
A MES PARENTS,

A MA FEMME,

En témoignage de profonde affection.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I. ACTION SPÉCIFIQUE DE H_2S DANS LA PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE DANS LE FER.	
DENSITÉ DE COURANT CRITIQUE DE NON-PÉNÉTRATION.....	5
1. Rôle de H_2S dans la pénétration de l'hydrogène dans le fer.....	6
2. Existence d'une densité de courant critique de non-pénétration de l'hydrogène.....	7
3. Influence de la concentration en H_2S sur la densité critique.....	10
4. Conclusion.....	12
5. Interprétation des résultats obtenus.....	12
II. MESURE DE LA SURTENSION EN SOLUTION DILUÉE	
1. Mesure de la surtension.....	13
2. Méthode utilisée.....	16
3. Description de l'appareillage construit.....	20
4. Domaine de validité des mesures de surtension.....	23
5. Conclusion.....	25
III. POTENTIEL CRITIQUE DE NON-PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE.	
RELATION ENTRE L'EFFET DÉPOLARISANT DE H_2S ET EN DIFFUSION D'HYDROGÈNE	25
1. Dispositif expérimental, cellule d'électrolyse.....	25
2. Existence d'un potentiel critique.....	25
3. Rôle particulier de H_2S dans la décharge cathodique de l'hydrogène.....	28
4. Conclusion.....	29
5. Interprétation des résultats.....	29
IV. EXISTENCE DE DEUX MÉCANISMES DIFFÉRENTS DE DÉGAGEMENT DE L'HYDROGÈNE ..	
1. Mesure de la quantité d'hydrogène diffusée.....	30
2. Préparation d'un état de surface défini et reproductible.....	33
3. Résultats.....	35
4. Mise en évidence de deux mécanismes de décharge différents.....	43
5. Conclusion.....	49
V. ADSORPTION DES IONS HS^- A LA SURFACE DU FER EN FONCTION	
DU POTENTIEL D'ÉLECTRODE.....	50
1. Méthodes de mesure de l'adsorption.....	50
2. Méthode de mesure de l'adsorption par immersion.....	51
3. Résultats.....	52
4. Conclusion.....	55
VI. RÔLE DES IONS HS^- ADSORBÉS SUR LE FER DANS LA DÉCHARGE CATHODIQUE	
DE L'HYDROGÈNE	57
1. Essai d'interprétation du mécanisme I.....	57
2. Interprétation du mécanisme II.....	58
3. Origine de la surtension associée au mécanisme de décharge I.....	59
CONCLUSIONS.....	62
BIBLIOGRAPHIE.....	65



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550217_0007

INTRODUCTION

Le dégagement de l'hydrogène sur une cathode au cours de l'électrolyse est un phénomène connu depuis déjà longtemps. Il a été étudié par un grand nombre d'expérimentateurs et de nombreuses théories ont été élaborées pour l'expliquer. Cependant, aujourd'hui encore, on ne peut répondre d'une manière satisfaisante à cette simple question : comment des ions H^+ quittent-ils l'électrolyte pour apparaître à la cathode sous forme de gaz ? Le problème ainsi posé a été abordé de différentes manières. En nous limitant à l'étude de la décharge cathodique de l'hydrogène à la surface du fer, au contact d'une solution aqueuse acide, en présence d'hydrogène sulfuré, nous avons tenté de mettre en évidence certains faits expérimentaux dont l'interprétation pût être donnée très simplement.

Nous allons d'abord rappeler rapidement les principaux faits et les explications qu'ils ont suscitées ; puis nous examinerons l'évolution récente des recherches. Enfin la confrontation d'un certain nombre de points qui nous ont paru essentiels nous amènera à préciser notre méthode de recherche.

C'est en 1800 que NICHOLSON et CARLISLE (1) observent le dégagement d'hydrogène sur une électrode immergée dans une solution et rendue négative sous l'action d'un courant. GAUTHEROT et WOLLASTON, en 1802, notent que la f.e.m. d'une pile diminue quand elle débite un courant et que de l'hydrogène apparaît à la cathode : c'est le phénomène de polarisation des électrodes demeuré long-

temps totalement inexpliqué. LE BLANC (2), en 1891, montre qu'il ne passe un courant appréciable dans un voltamètre à électrodes de platine, que si la tension aux bornes atteint au moins une certaine valeur. Il arrive ainsi à la notion de **tension de décomposition**. CASPARI (3), en 1899, montre que cette tension de décomposition présente une valeur minimale avec des électrodes de platine platiné et que la pile présente alors un fonctionnement réversible. L'utilisation d'électrodes de référence due à LE BLANC permet de mesurer séparément la tension de décomposition sur chaque électrode. CASPARI mesure ainsi l'écart entre la tension de décomposition sur une cathode donnée et sur le platine platiné ; il l'appelle **surtension**. Il montre que la surtension d'hydrogène, liée au dégagement de ce gaz sur la cathode, dépend de la nature du métal et de celle de sa surface.

Ainsi, dès les premières recherches, l'étude du mécanisme de dégagement de l'hydrogène à la cathode s'est trouvée ramenée à celle de la surtension. Nous allons voir comment, à la suite de TAFEL, cette méthode sera généralisée.

Au cours de ses recherches, CASPARI remarque que l'on trouve les plus fortes surtensions sur les métaux qui n'ont pas de « capacité de gaz », c'est-à-dire qui ne dissolvent pas l'hydrogène comme le fait le platine platiné.

La surtension mesurée par CASPARI est la **surtension minimale**. TAFEL (4) montre, en 1900, que lorsque le courant d'électrolyse croît, il faut ajouter à cette surtension minimale un terme additionnel croissant avec l'intensité. Plus précisément il montre l'existence d'une relation logarithmique entre courant et surtension à courant donné : $\eta = a + b \ln i$. Le terme b se trouve être à peu près égal à $\frac{RT}{2F}$ et TAFEL cherche à en trouver théoriquement la raison. Pour cela, reprenant les idées de

CASPARI, TAFEL imagine que la surface est tapissée d'hydrogène atomique provenant de la décharge d'ions H^+ de la solution suivant la réaction : $H^+ + e^- \rightarrow H$. Cet hydrogène atomique se recombinerait assez difficilement en hydrogène moléculaire, suivant la réaction : $H + H \rightarrow H_2$. En écrivant que la quantité d'hydrogène atomique formé est proportionnelle à l'intensité du courant, que sa vitesse de recombinaison dépend du carré de la concentration superficielle suivant la loi d'action de masse ; en remarquant, enfin, qu'à l'équilibre la concentration en hydrogène atomique doit s'établir à une valeur telle qu'il se recombine autant d'atomes d'hydrogène qu'il s'en décharge,

TAFEL trouve pour le coefficient b la valeur $\frac{RT}{2F}$. Il conclut donc à la justesse du mécanisme qu'il propose, à savoir :

— réaction de décharge rapide : $H^+ + e^- \rightarrow H$

— réaction de recombinaison lente : $H + H \rightarrow H_2$

On s'est rendu compte, par la suite, que le coefficient b prend plus souvent une valeur quadruple de celle donnée par TAFEL, voisine de $\frac{2RT}{F}$. Pour trouver la valeur expérimentale de b , ERDEY-

GRUZ et VOLMER (5) feront, en 1930, la suggestion suivante : au lieu de supposer que la réaction $H + H \rightarrow H_2$ est lente, ne faudrait-il pas considérer que la réaction de décharge $H^+ + e^- \rightarrow H$ demande une certaine énergie d'activation, W ? Une partie de l'énergie nécessaire sera justement fournie par la surtension dont on aura ainsi montré l'origine. L'énergie d'activation thermique pour le processus de décharge n'aura donc plus qu'à être : $W - \alpha F \eta$, α étant le coefficient de transfert ou de rendement. L'expression de l'intensité cathodique de décharge est alors donnée par la relation :

$$i = i_0 \exp \left(- \frac{W - \alpha F \eta}{RT} \right)$$

ou :

$$\eta = \frac{W}{\alpha F} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i, \quad \text{avec} \quad b = \frac{RT}{\alpha F}.$$

Des considérations, peu claires suivant FRUMKIN (8), conduisent à prendre $\alpha = 0,5$ de sorte que maintenant $b = \frac{2RT}{F}$, ce qui donne le résultat cherché. Faut-il en déduire que cette théorie corresponde à la réalité ? Par l'emploi des fonctions énergie potentielle-distance, AUDUBERT (6), FRUMKIN (8), VAN RYSELBERGHE (7), PARSONS (9), et d'autres encore, cherchent à préciser le terme : $\exp\left(-\frac{W - \alpha F \eta}{RT}\right)$. DARMOIS (10) présente une théorie différente qui fait aussi intervenir un terme exponentiel. HICKLING et SALT (11) remarquent que l'introduction de ce terme entre surtension et intensité dans toutes ces théories, fait nécessairement retomber sur une relation logarithmique. Ces auteurs concluent qu'on n'en peut tirer la justesse des hypothèses de départ.

HICKLING et SALT préfèrent partir à nouveau de l'hypothèse de TAFEL sur la recombinaison lente de l'hydrogène atomique à la surface du métal, puisque l'on a effectivement trouvé la présence d'hydrogène atomique dans certains métaux. Il est vrai que le coefficient b est trop faible. Mais, disent les auteurs, supposons encore que la vitesse de recombinaison de l'hydrogène atomique soit proportionnelle au carré de sa concentration x à la surface de l'électrode, comme le faisait TAFEL. Cette concentration doit être reliée à la **pression** d'hydrogène atomique par l'isotherme de FREUNDLICH $x = kp^{1/n}$ et la surtension serait due à l'existence de cette pression et non directement à la concentration d'hydrogène atomique. En appliquant la relation de Nernst on trouve alors pour le coefficient b l'expression : $b = \frac{nRT}{2F}$. De plus, ajoutent HICKLING et SALT, l'étude de l'adsorption des gaz sur les solides

montre que n varie de 1 à plus de 5, on voit donc que b pourra passer de $\frac{RT}{2F}$ à plus de $5 \frac{RT}{2F}$, ce qui correspond à peu près à tout l'éventail des valeurs effectivement trouvées. Mais peut-on dire que l'introduction de ce coefficient n soit moins arbitraire que celle du coefficient de transfert ?

En même temps que s'élaborent ces théories, les expérimentateurs cherchent à mesurer, avec toujours plus de précision, les pentes des droites de TAFEL. Les dispositifs expérimentaux sont améliorés (12), les solutions purifiées à l'extrême par pré-électrolyse (13). Les mesures rendent alors l'interprétation du coefficient b bien difficile, car les droites de TAFEL, comme le remarque DARMOIS (14) sont souvent courbes. Vers 1950, l'analyse des courbes de surtension apparaît comme insuffisante. On y ajoute l'étude du taux de recouvrement de la cathode par l'hydrogène adsorbé. A la suite de HORIUTI (15) on étudie les nombres stoechiométriques qui révèlent le nombre de particules chimiques engagées dans l'acte élémentaire de décharge. Cependant l'accord sur la nature des mécanismes de décharge de l'hydrogène est encore loin d'être obtenu comme le montrent les discussions du *Symposium* sur les processus d'électrode tenu à Philadelphie en 1959 (16).

Ces méthodes purement électrochimiques paraissent insuffisantes à certains chercheurs, qui essaient de revenir à une observation expérimentale plus directe du dégagement de l'hydrogène. Mais il faut rappeler que ces méthodes directes n'ont jamais cessé d'être utilisées en France. Ce sont JOLIBOIS et ses collaborateurs (17) qui démontrent par des expériences inédites que les propriétés réductrices de l'hydrogène ne se manifestent pas seulement sur la cathode mais encore à distance ; ou BÉNARD et ALBERT (18) qui montrent l'existence d'hydrogène chimiquement actif dans le palladium chargé cathodiquement et prouvent d'une manière ingénieuse l'existence d'une durée de vie appréciable pour cette forme d'hydrogène en dehors des conditions qui lui ont donné naissance ; ou encore CHAUDRON, LACOMBE et YOUSSEF (19) qui montrent **directement** l'existence du potentiel très négatif de l'aluminium lorsqu'il est débarrassé de sa couche superficielle d'oxyde.

Cherchant à mettre ainsi en évidence des faits nouveaux ne faisant plus seulement appel aux mesures électrochimiques, HILLSON et RIDEAL (20) étudient l'action dépolarisante de la lumière ultraviolette sur le dégagement cathodique de l'hydrogène. FISCHER et HEILING (21) étudient le comportement d'électrodes d'acier en forme de récipient cylindrique. Pendant que la surface externe

fonctionne comme cathode, on note une variation du potentiel de la face interne, liée à la diffusion d'hydrogène atomique à travers la paroi. HEATH (22) mesure la quantité d'hydrogène diffusée à travers un diaphragme dont une face fonctionne comme cathode tandis que l'autre ferme une enceinte dans laquelle on mesure la pression du gaz qui a diffusé. SCHULDINER (23) étudie la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium et profite des propriétés réductrices du gaz diffusé pour réduire un sel cérique et mesurer ainsi la quantité d'hydrogène qui traverse la membrane.

C'est donc très lentement que s'est introduite en électrochimie la remarque que la pénétration de l'hydrogène atomique dans le fer ou le palladium pourrait aider à comprendre le mécanisme de décharge cathodique. Pourtant les métallurgistes avaient depuis longtemps étudié ce phénomène remarquable (24). On sait qu'il se manifeste lors du décapage de l'acier : une partie de l'hydrogène formé par décharge cathodique ou par attaque acide, n'apparaît pas sous forme de bulles de gaz mais diffuse dans le métal sous forme d'atomes ou même de protons. Ces atomes ou protons se recombinaient parfois à l'intérieur du métal en hydrogène moléculaire en développant des contraintes considérables qui communiquent au métal une fragilité particulière. De nombreuses recherches ont été entreprises, d'une part pour montrer comment l'hydrogène atomique en se recombinant fait apparaître des soufflures ou des ruptures (25), quel est le rôle de la structure micrographique (26), celui des tensions (27), l'influence de la pureté du métal (28), et d'autre part pour essayer de déceler la localisation de l'hydrogène (29). Toutes ces études ont également mis en évidence le rôle accélérateur de la pénétration de l'hydrogène joué par certaines substances, notamment l'hydrogène sulfuré.

Nous avons donc pensé que l'on pourrait profiter de cette pénétration d'hydrogène atomique dans le fer, non plus pour faire une étude de la diffusion ou de ses conséquences, mais pour essayer d'étudier les facteurs électrochimiques **à partir de cette pénétration prise comme point de départ**. On l'a vu, HEATH et SCHULDINER ont aussi étudié la pénétration de l'hydrogène mais **à partir de conditions électrochimiques** qui leur paraissaient simples. Ils travaillaient avec des solutions d'acide sulfurique 1 M ⁽¹⁾ par exemple. Il nous a paru préférable d'utiliser des solutions diluées. Celles-ci ne provoquent pas par elles-mêmes de pénétration d'hydrogène, mais on peut ajouter à ces solutions un peu d'hydrogène sulfuré qui amène la pénétration, comme nous le montrerons dans le premier chapitre.

On évite plutôt en électrochimie de faire des mesures en présence de poisons tels que l'hydrogène sulfuré car ils sont réputés compliquer les phénomènes. Mais à partir du point de vue où nous nous sommes placé, pouvoir passer de l'état de non-pénétration de l'hydrogène à sa diffusion rapide simplement en ajoutant un peu d'hydrogène sulfuré, sans changer pratiquement ni le pH de la solution, ni sa concentration en anions ou cations, cela représentait des conditions expérimentales particulièrement simples. L'intérêt de l'addition d'hydrogène sulfuré se trouvait renforcé par le fait que les ions HS⁻ possèdent des propriétés remarquables d'adsorption spécifique. Les courbes électrocapillaires tracées par GOUY (30) montrent, en effet, que ces ions demeurent adsorbés sur le mercure jusqu'à des potentiels très négatifs. Or le rôle de l'adsorption d'ions aux électrodes s'est révélé, ces dernières années, comme très important.

En effet, pendant longtemps, à la suite de LIPPMANN (31) et de GOUY, l'adsorption d'ions aux électrodes n'avait été étudiée qu'en relation avec les phénomènes électrocapillaires. Le rôle de l'adsorption d'anions ou de cations sur les processus d'électrode n'a commencé à être envisagé qu'avec les travaux de HERASYMENKO et SLENDYK (32) montrant le rôle de la nature des cations sur la surtension d'hydrogène à la surface du mercure. Puis HEYROVSKY (33) montre que l'électro-réduction des anions sur l'électrode à gouttes dépend de l'adsorption des cations quoique ceux-ci ne semblent pas pouvoir être adsorbés au potentiel de réduction des anions.

Depuis quelques années, plusieurs travaux ont mis en évidence le rôle des ions adsorbés dans les

⁽¹⁾ L'unité de la concentration utilisée dans ce travail est soit la molécule par litre ou la millimolécule par litre, qui sera désignée respectivement par les notations M et mM.

processus d'électrode. PIONTELLI (34) met en lumière le rôle assez symétrique des anions dans les processus anodiques et cathodiques. Les anions seraient des « catalyseurs d'échanges ioniques ». Récemment KOLOTYRKIN (35) montre que la vitesse de dissolution anodique du cadmium dans l'acide sulfurique, à potentiel donné, dépend de la nature et de la concentration de l'ion halogène ajouté. De même, EPELBOIN et ses élèves (36) montrent l'importance des anions adsorbés sur la dissolution anodique des métaux à des potentiels très positifs. KOLOTYRKIN (37) montre encore que l'action de certains anions se fait sentir jusqu'à des potentiels **très négatifs** pour lesquels on aurait pu penser qu'il n'y avait pas adsorption. Il trouve ainsi que l'ion iodure s'adsorbe sur l'argent jusqu'à des potentiels de -1 V (E.N.H.) ⁽¹⁾ et que cette adsorption a pour effet d'accroître la surtension cathodique de dégagement de l'hydrogène.

Puisque les courbes électrocapillaires de GOUY montrent que les ions HS^- demeurent plus adsorbés encore que les ions I^- aux potentiels négatifs, on peut s'attendre à observer une action de ces ions sur le dégagement de l'hydrogène. Comme de plus la présence de H_2S , en solution diluée, amène la pénétration de l'hydrogène dans le fer, on pouvait penser que l'étude simultanée de la diffusion d'hydrogène et de l'adsorption de H_2S pourrait éclairer quelques points du mécanisme de décharge cathodique de l'hydrogène sur le fer.

Notre travail a été divisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous avons commencé par montrer que H_2S possède bien une action spécifique sur la pénétration de l'hydrogène dans le fer. Cette action cesse au-delà d'une certaine densité critique qui pourrait être reliée à un potentiel déterminé.

Après une description, dans le chapitre II, d'une méthode de mesure du potentiel appropriée à nos conditions d'étude, on met en évidence, dans le chapitre III, l'existence d'un potentiel critique de non-pénétration de l'hydrogène pouvant correspondre à un changement de mécanisme de décharge de l'hydrogène.

Ce point est précisé dans le chapitre IV. On établit d'une manière entièrement expérimentale, grâce à la diffusion d'hydrogène observée à travers des membranes de fer, que le dégagement cathodique de l'hydrogène, à partir d'une solution diluée contenant de l'hydrogène sulfuré, se déroule suivant deux mécanismes différents et successifs. Seul le premier dépend de la présence d'hydrogène sulfuré et provoque la pénétration de l'hydrogène.

Dans le chapitre V, on étudie l'adsorption des ions HS^- en fonction du potentiel d'électrode. Les résultats obtenus permettent de préciser, au cours du chapitre VI, la nature du mécanisme de décharge de l'hydrogène en présence de H_2S . On en tire une explication de la fragilité du fer chargé cathodiquement.

Enfin, on propose une théorie de la surtension appliquée au mécanisme de décharge de l'hydrogène en présence d'hydrogène sulfuré.

I. ACTION SPÉCIFIQUE DE H_2S DANS LA PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE DANS LE FER DENSITÉ DE COURANT CRITIQUE DE NON-PÉNÉTRATION

Dans ce chapitre, nous montrerons que lors du dégagement de l'hydrogène sur une cathode de fer immergée dans une solution diluée, l'hydrogène ne pénètre dans le métal d'une façon appréciable qu'en présence de H_2S . Ensuite, nous verrons qu'il existe une densité critique de courant cathodique au-delà de laquelle l'hydrogène ne pénètre plus. Cette densité critique dépend de la concentration en

(1) L'abréviation E.N.H. indique que le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène.

H_2S . On en tirera les premières conséquences sur le rôle spécifique de H_2S dans le processus de décharge cathodique de l'hydrogène.

1. Rôle de H_2S dans la pénétration de l'hydrogène dans le fer.

Les chargements cathodiques du fer sont souvent effectués en milieu sulfurique assez concentré. Ainsi DUFLOT (38) et BESNARD (39) utilisent une solution de H_2SO_4 5 M. HEATH (22) emploie une solution de H_2SO_4 à 1 %, BASTIEN (40) une solution d'acide chlorhydrique à 10 %. L'introduction de « poisons » tels que H_2S accroît le volume d'hydrogène absorbé ; on considère donc ces substances comme des catalyseurs de pénétration de l'hydrogène puisqu'en leur présence le volume absorbé est plus grand et la pénétration plus rapide. Les résultats suivants montreront que l'on peut se placer dans des conditions plus simples où des solutions diluées ne provoquent pas de pénétration de l'hydrogène dans le fer lorsqu'on tente de le charger cathodiquement, mais que la diffusion devient considérable si l'on ajoute de l'hydrogène sulfuré. Cette substance étant peu ionisée, on ne change guère, en l'ajoutant, le pH ou la concentration en anions.

Différentes méthodes permettent de révéler la présence d'hydrogène dans le fer ; nous avons choisi comme critères soit l'apparition de soufflures, soit les variations de l'allongement d'éprouvettes de traction. Ainsi avec des lames d'acier extra-doux laminées et recuites dans l'hydrogène à 750° C, puis soumises à l'action d'une solution de NaCl 0,5 M de pH 5 à 70° C, on ne trouve aucune soufflure sur la surface après quarante-huit heures d'immersion. Mais en ajoutant à cette solution 6 millimolécules par litres (6 mM) de H_2S et en maintenant le pH à la valeur 5, on trouve un grand nombre de soufflures après une heure. L'hydrogène sulfuré conduit donc à une pénétration rapide.

Cet effet est observé non seulement au cours d'essais de corrosion, mais aussi dans les expériences de chargement cathodique. On soumet les lames précédentes à l'action d'un courant dans un électrolyte maintenu à 70° C. S'il s'agit de NaCl 20 mM au pH 6,5, on ne trouve aucune soufflure au bout de 150 minutes avec une densité de courant de 0,17 mA/cm². Mais 10 soufflures par centimètre carré apparaissent en 15 minutes avec la même densité s'il s'agit d'une solution de NaHS à 20 mM au même pH.

En prenant comme critère de la pénétration d'hydrogène les variations de l'allongement d'éprouvettes de traction, on trouve après chargement sous 10 mA/cm² à 30° C les résultats suivants :

TABLEAU I.

MILIEU	DURÉE DE CHARGEMENT (mn)	A (%)
H_2SO_4 0,2 M + H_2S 30 mM	10	14,6
H_2SO_4 0,2 M + H_2S 30 mM	30	12,8
H_2SO_4 0,2 M	540	35,0

Dans ces différents cas l'addition de H_2S n'a modifié ni le pH des solutions, ni la concentration des ions déjà dissous et cependant sa présence amène la pénétration de l'hydrogène. Nous allons montrer maintenant que cette action spécifique disparaît au-delà d'une certaine densité de courant cathodique.

2. Existence d'une densité de courant critique de non-pénétration de l'hydrogène.

Pénétration révélée par la formation de soufflures.

On utilise comme électrolyte de l'eau pure désaérée (teneur résiduelle en oxygène 0,01 à 0,02 mg/l) qui a dissous de l'hydrogène sulfuré pur. Dans cette solution est immergée une lame d'acier extra-doux à 0,07 % de carbone, de 30 cm² de surface, ayant subi après laminage un recuit à 750° C dans l'hydrogène, suivi d'un polissage dans le bain acéto-perchlorique de Jacquet. En regard des deux faces de la lame fonctionnant comme cathode, on place une grille de cuivre qui sert d'anode. On utilise le cuivre parce que son sulfure est particulièrement insoluble et qu'il demeure solidement fixé. Avec une anode de fer, au contraire, une partie du sulfure formé passe à l'état colloïdal et peut arriver à se déposer sur la cathode par électrophorèse, ce qui pourrait entacher d'erreur les résultats. On fait circuler un courant constant, d'intensité déterminée, pendant deux heures et demie. Le degré de pénétration est apprécié par la mesure du nombre de soufflures qui se forment. On constate que ce nombre croît avec la densité de courant. Cependant au-delà d'une certaine valeur, il y a **disparition totale** des soufflures malgré la quantité considérable d'hydrogène qui se dégage sur la cathode. On peut se rendre compte de cet effet sur la figure 1. Les soufflures sont orientées dans le sens du lami-

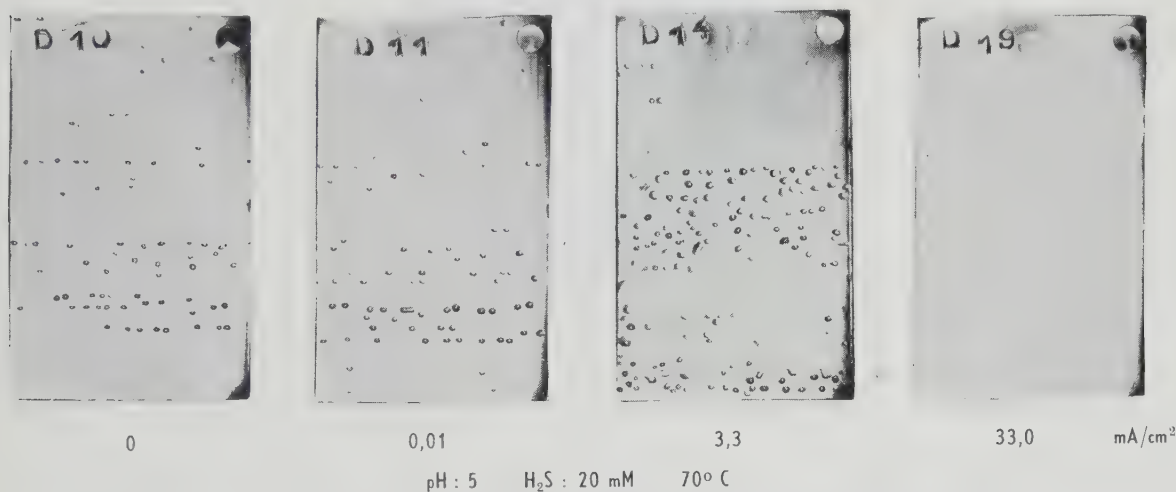


FIG. 1. — Les soufflures disparaissent quand la densité de courant cathodique atteint une valeur assez élevée.

TABLEAU II.

DENSITÉ DE COURANT (mA/cm ²)	NOMBRE DE SOUFFLURES PAR cm ²	
	H ₂ S 20 mM pH 5,0	Na HS 20 mM pH 6,5
0,08	8,2	—
0,17	—	9,8
0,50	18	—
1,0	26	34
5,3	17	20
16,7	0,1	0
33,4	0	0

nage, la recristallisation n'ayant été faite qu'à 750° C. Dans le tableau suivant on a porté les valeurs du nombre de soufflures observées par centimètre carré de surface après deux heures et demi d'essai en fonction de la densité de courant, soit avec une solution de H_2S 20 mM de pH 5,0 à 70° C, soit avec une solution de NaHS 20 mM de pH 6,5 à la même température. On voit que l'arrêt de la pénétration de l'hydrogène au-dessus d'une densité critique est très net.

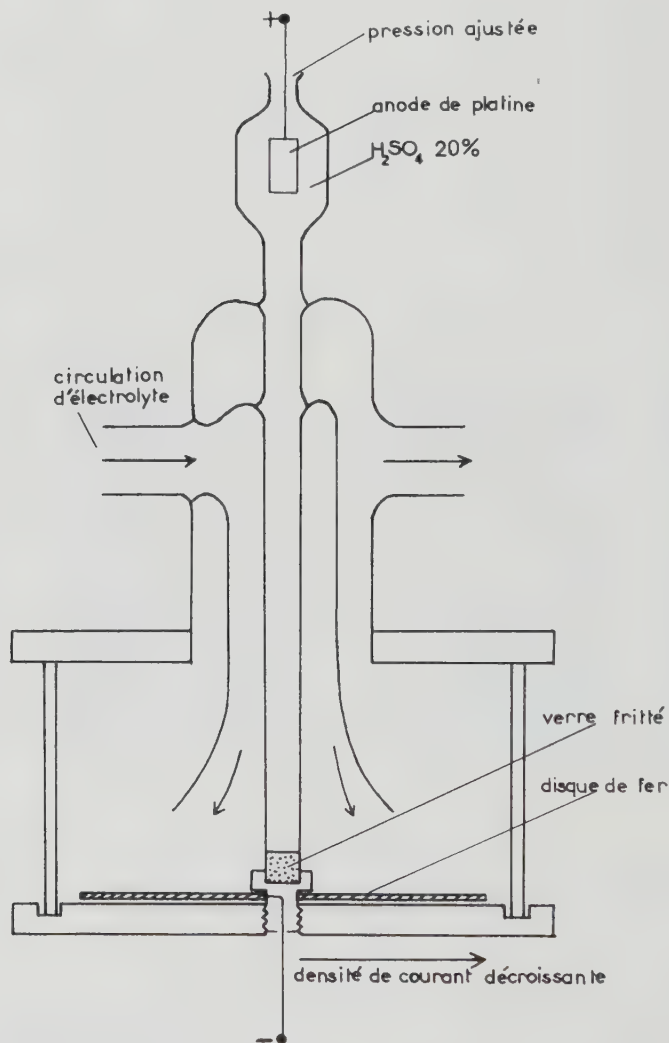


FIG. 2. — Dispositif de chargement cathodique créant un gradient élevé de densité de courant.

Le même effet s'observe en milieu sulfurique dilué. Pour le rendre très évident, on a construit un appareillage réalisant une distribution hétérogène du courant. De cette manière on peut observer sur une même surface une zone de soufflures et une zone sans pénétration d'hydrogène. La surface étudiée affecte la forme d'un disque de 5 cm de diamètre (fig. 2), préparé comme les lames précédentes. On le maintient au fond d'un réservoir d'électrolyte par une vis en téflon. Sur la tête de cette vis partiellement évidée prend place l'extrémité d'un tube de verre obturé par de la poudre de verre

frittée. Ce tube est rempli de H_2SO_4 à 20 %. A sa partie supérieure se trouve une anode de platine. Le disque forme la cathode du système et le courant circule à travers le verre fritté. Celui-ci, par ses petites dimensions, représente vis-à-vis du disque, une source presque ponctuelle de sorte que la densité de courant à la surface du disque est très élevée au voisinage du verre fritté, mais décroît rapidement au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. L'électrolyte est constitué d'une solution diluée d'acide sulfurique de concentration allant de 1 à 30 mM et contenant de l'hydrogène sulfuré. L'eau utilisée a été bidistillée et désaérée (O_2 résiduel : 0,01 à 0,02 mg/l). Une pompe de circulation parfaitement étanche assure le renouvellement du liquide à la surface du disque et évite l'accumulation de bulles d'hydrogène qui pourraient modifier la répartition du courant. Au cours de l'électrolyse, la concentration en acide sulfurique dans le compartiment cathodique tend à diminuer. On maintient donc le pH constant au cours de l'essai en laissant filtrer l'acide à 20 % à une vitesse convenable à travers le verre fritté. On peut donc, avec une intensité choisie, régler la densité de courant au-dessus de la valeur critique dans une zone centrale suffisamment étendue.

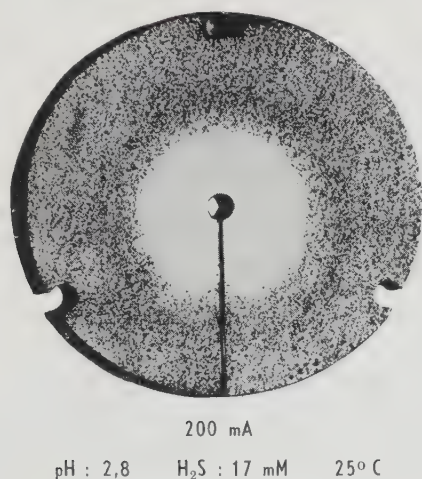


FIG. 3. — Disparition des soufflures au-delà d'une densité de courant critique.

La figure 3 présente des résultats obtenus au pH 2,8 à 25° C avec une solution désaérée contenant 17 mM de H_2S et une intensité totale de 200 mA. On voit nettement la zone centrale sans soufflures correspondant à un dégagement intense d'hydrogène. Les soufflures apparaissent en noir sur la figure, parce que l'on a utilisé un éclairage normal à la surface. On a pu observer l'existence d'une densité critique à partir du pH 1,5 environ jusqu'au pH 3. On a dû se limiter à cet intervalle parce que, en milieu plus acide, la densité de courant à atteindre devient beaucoup trop élevée et qu'en milieu moins acide on ne peut régler l'écoulement de l'acide du compartiment anodique à une vitesse assez lente. On remarquera encore, sur la figure, la très nette délimitation entre les deux zones ; ceci suggère une discontinuité dans le phénomène électrochimique. On notera enfin qu'avant d'atteindre la densité critique, la concentration en soufflures croît comme le montraient déjà les résultats du tableau II (p. 7).

Pénétration révélée par l'allongement d'éprouvettes de traction.

L'existence de la densité critique est encore mise en évidence avec des éprouvettes de traction. On utilise des micro-éprouvettes d'acier extra-doux à 0,07 % de carbone de 0,6 mm d'épaisseur,

1,2 mm de largeur et 7,5 mm de longueur utile. Elles sont recuites dans l'hydrogène à 750° C, puis polies électrolytiquement. On les immerge ensuite dans de l'eau bidistillée désaérée contenant de l'hydrogène sulfuré. Le chargement cathodique dure une heure. Il est répété à différentes intensités. On peut voir sur la figure 4 A les résultats obtenus avec une solution de NaHS 20 mM au pH 6,5 à 70° C. Pour 0,01 mA/cm² l'allongement tombe à 17 % au lieu de 30,6 %, valeur normale. Quand l'intensité croît, la fragilité diminue légèrement puis rapidement au voisinage de 10 mA/cm². A partir de 26 mA/cm² il n'y a plus guère de fragilité. On trouve des résultats analogues avec NaCl 10 mM additionné de H₂S 35 mM au pH 4,3 à 30° C (fig. 4 B). L'allongement passe rapidement

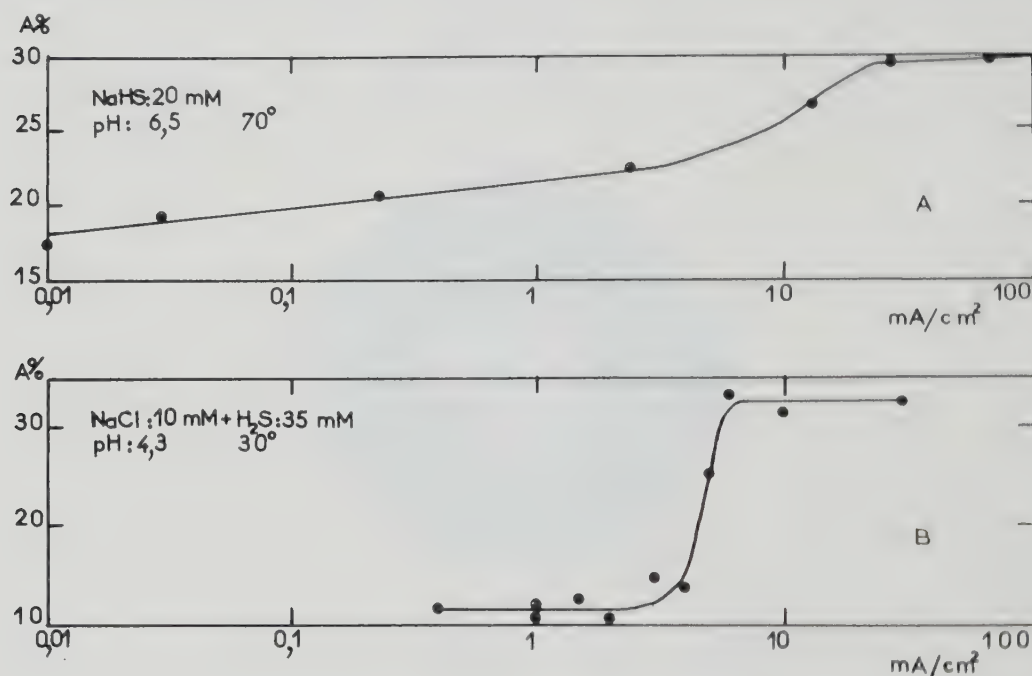


FIG. 4. — Mise en évidence d'une densité de courant critique de non-pénétration de l'hydrogène par allongement de micro-éprouvettes de traction.

d'environ 12 % à une valeur presque normale 32-33 %, contre 35 % d'allongement initial, aux alentours de 5 mA/cm². L'absence de fragilité est conservée aux densités de courant très élevées. La figure 5 montre quelques-unes des courbes de traction correspondant à ces expériences. La diminution de l'allongement aux densités de 0,4, 2 et 4 mA/cm² est, on le voit, extrêmement nette. A partir de 6 mA/cm², on est presque revenu à l'allongement initial. On note encore que la discontinuité à la limite élastique disparaît aux faibles densités de courant pour lesquelles il y a fragilité (39), mais réapparaît aux fortes densités montrant encore qu'il n'y a plus pénétration d'hydrogène.

3. Influence de la concentration en H₂S sur la densité critique.

L'influence de la concentration en hydrogène sulfuré est facilement appréciée en reprenant les expériences avec disques. La figure 6 donne les résultats obtenus à 25° C avec une intensité totale de 400 mA et une solution diluée et désaérée de H₂SO₄ de pH 1,7 contenant des quantités variables d'hydrogène sulfuré. Sans H₂S il n'y a pas de soufflures après une demi-heure. Avec 6,5 mM la

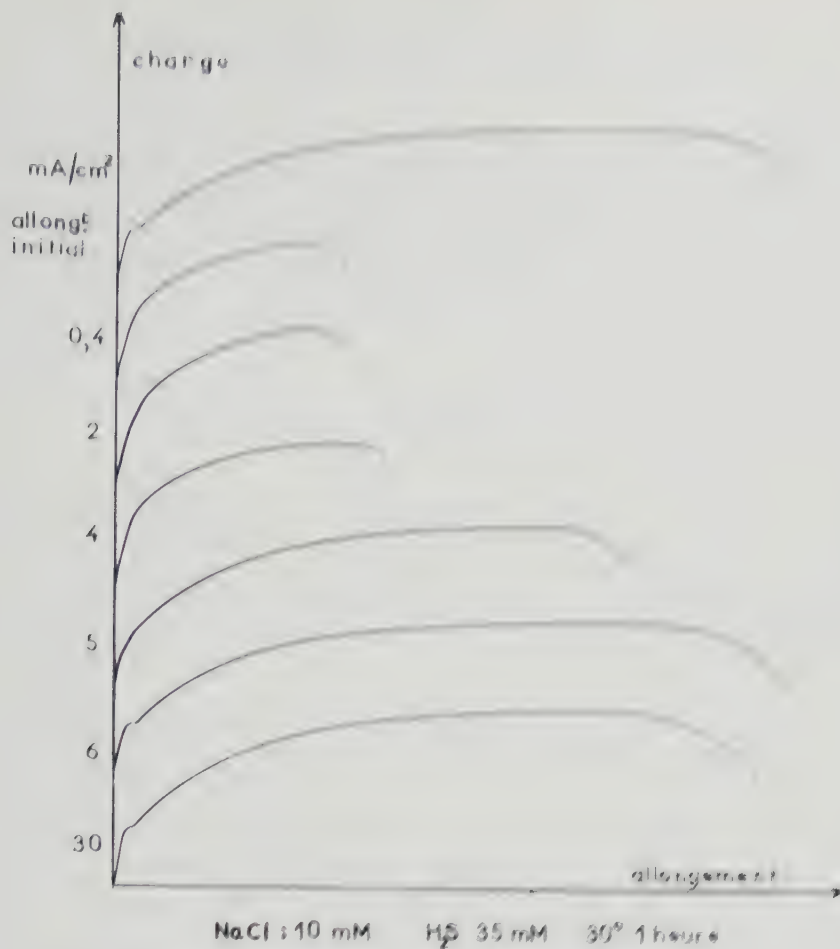


FIG. 5. — Modification des courbes de charge après chargement cathodique sous différentes densités de courant

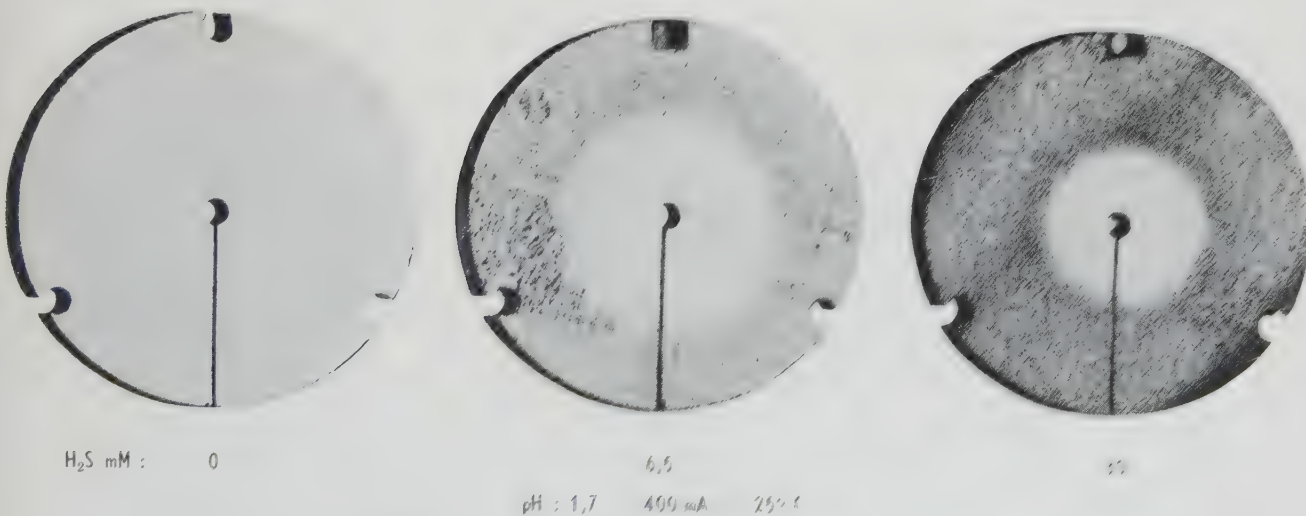


FIG. 6. — La densité de courant critique i_c en fonction de la concentration en H₂S, à pH 1,7, 400 mA, 25°C

couronne de soufflures est apparue en un quart d'heure. Quand la teneur en H_2S passe à 30 mM la zone de soufflures s'étend. La densité critique croît donc avec la teneur en H_2S . On retrouve le même effet pour des pH allant de 1,5 à 3.

Des essais de traction (fig. 7), effectués après chargement à 30° C dans une solution de NaCl 10 mM, de pH 4,3, montrent aussi que la densité critique croît avec la teneur en hydrogène sulfuré : 0,8 mA/cm² pour 7,5 mM ; 1,6 pour 15 ; 6 pour 35.

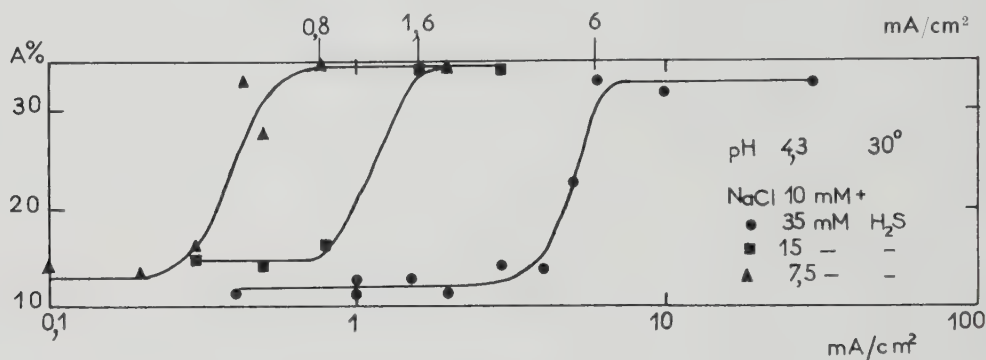


FIG. 7. — Les essais de traction sur éprouvettes chargées montrent que la densité de courant critique augmente quand la concentration en hydrogène sulfuré croît.

4. Conclusion.

En résumé, nous avons montré, pour plusieurs électrolytes à divers pH :

- 1) Que H_2S permet la pénétration de l'hydrogène dans le fer, c'est-à-dire qu'il doit jouer un rôle spécifique dans le processus cathodique de décharge de l'hydrogène ;
- 2) Que cette action spécifique disparaît au-delà d'une certaine densité critique d'électrolyse ;
- 3) Que la densité critique augmente quand la teneur en hydrogène sulfuré croît.

5. Interprétation des résultats obtenus.

La plus forte pénétration de l'hydrogène en présence de H_2S que l'on observe couramment en milieu acide **non dilué**, est souvent attribuée au fait que H_2S bloquerait les centres de recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire à la surface du métal. La même hypothèse peut être conservée pour expliquer son action spécifique en milieu dilué. Mais le point le plus important mis en évidence est la disparition de cette action au-delà d'une certaine densité critique, du moins en milieu dilué. Or on sait que lorsque la densité de courant croît, le potentiel de cathode devient plus négatif. Si l'on se souvient que les études électrocapillaires rappelées dans l'introduction, montrent que les ions HS^- sont fortement adsorbés jusqu'à des potentiels très négatifs, on peut former les hypothèses suivantes :

- 1) L'action spécifique de pénétration de l'hydrogène serait liée à l'adsorption des ions HS^- à la surface du fer ;
- 2) La densité critique correspondrait au point où il n'y aurait plus d'ions HS^- adsorbés, le potentiel étant devenu trop négatif.

L'influence de la concentration en hydrogène sulfuré s'explique alors facilement : quand la teneur en H_2S augmente il y a davantage d'anions demeurant adsorbés au même potentiel, et le potentiel de désorption complète doit être plus négatif, c'est-à-dire la densité critique plus grande.

Nous essaierons de vérifier ces hypothèses et nous verrons que si H_2S gêne la recombinaison superficielle, il joue, dans la pénétration de l'hydrogène, un rôle plus direct encore. Cette discussion incite donc, non pas à entreprendre une étude quantitative et systématique des facteurs qui peuvent agir sur la densité critique, mais plutôt à tenter de relier densité critique et potentiel cathodique.

Les potentiels cathodiques devront être mesurés à des densités de courant assez élevées et en solution diluée. La mesure précise des potentiels dans ces conditions présente des difficultés expérimentales. Le chapitre suivant sera consacré à la description de la méthode que nous avons mise au point.

II. MESURE DE LA SURTENSION EN SOLUTION DILUÉE

Nous nous proposons d'effectuer des mesures de surtension dans un domaine d'assez faibles concentrations τ à 100 mM d'électrolyte fort avec des densités de courant assez élevées : au moins jusqu'à 20 mA/cm² (fig. 7). Les mesures dans ce domaine sont difficiles. Nous verrons que les méthodes généralement utilisées ne peuvent être employées et nous proposerons une méthode dont le domaine de validité sera exactement précisé.

1. Mesure de la surtension.

Principe de la mesure. Méthodes directes.

Pour mesurer la surtension on réalise d'une part un circuit de polarisation et d'autre part un circuit de mesure du potentiel par rapport à une électrode de référence : figure 8. Quand le courant i

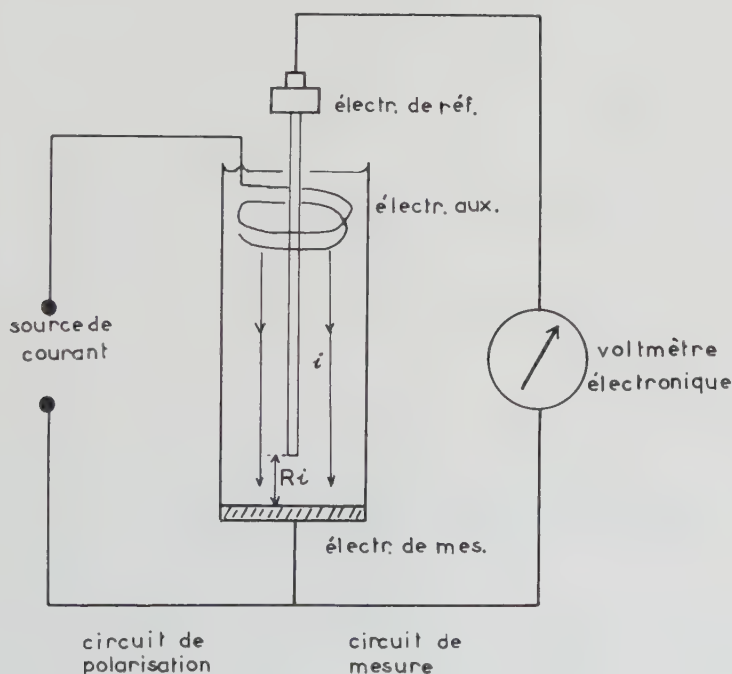


FIG. 8. — Schéma de principe de la mesure de la surtension.

circule, l'électrode à étudier, dite électrode de mesure, qui avait au repos le potentiel E_0 prend un potentiel E_i . La différence $E_i - E_0$ représente la surtension η . On se contente souvent de donner la relation entre E_i et i , sans calculer η .

Si le générateur impose un courant constant (méthode galvanostatique), E_i se déplacera jusqu'à la valeur d'équilibre. Si, au contraire, le générateur impose une valeur fixe pour E_i (méthode potentiostatique), l'intensité variera jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Ces deux méthodes directes présentent une limitation importante qu'il faut examiner.

Domaine de validité des mesures directes de surtension.

Dans le dispositif de la figure 8 on voit que l'électrode de référence forme avec les deux autres un diviseur de tension, de sorte que la tension mesurée n'est pas E_i mais $E_i + R i$, R étant la résistance du cylindre d'électrolyte compris entre l'électrode de mesure et la sonde. La méthode de mesure n'est donc valable que si $R i \ll E_i$. Il faut donc chercher à diminuer la chute de tension, c'est-à-dire R ; R sera plus faible pour une solution de concentration donnée si la distance électrode-sonde de LUGGIN est faible. Cette distance ne peut cependant pas devenir très petite, parce que la sonde forme alors un écran électrique. Il en résulterait une distribution du courant non uniforme et une nouvelle cause d'erreur apparaîtrait. Celle-ci n'est négligeable, selon BARNATT (42) qui a tracé les lignes équipotentiellles sur des macromodèles, que si la distance sonde-électrode de mesure est égale à au moins quatre fois le rayon du capillaire. La sonde ne peut, en pratique, avoir un diamètre inférieur à 2 mm; c'est donc une distance d'au moins 4 mm qu'il faut prévoir. Avec une solution de KCl à 10 mM, de conductivité $1,4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 25°C la résistance d'un cylindre d'électrolyte de 1 cm² de section et de 4 mm de hauteur sera : 286 Ω . Comme la surtension du fer dans un tel électrolyte varie d'environ 120 mV pour un accroissement de l'intensité de dix fois, on ne peut admettre une erreur de plus de 10 mV sur la mesure de la surtension, il faut donc avoir $R i < 10^{-2} \text{ V}$, soit $i < 35 \cdot 10^{-6} \text{ A}$. C'est donc une densité de courant beaucoup trop faible et la méthode doit être rejetée.

On peut essayer de réduire cette limitation de la manière suivante. Au lieu de chercher à rendre $R i$ négligeable devant η , on en tient compte en mesurant $E_i + R i$ pour différentes distances, x , sonde-électrode. On construit les droites $E_i + x R i$ en fonction de x et on extrapole à distance nulle (43). Nous avons utilisé cette méthode pour étudier la polarisation anodique du fer (fig. 9) dans une solution contenant NaCl 4 mM, FeCl₂ 1 mM en pH 4,6 à 25°C. On voit que le terme $x R i$

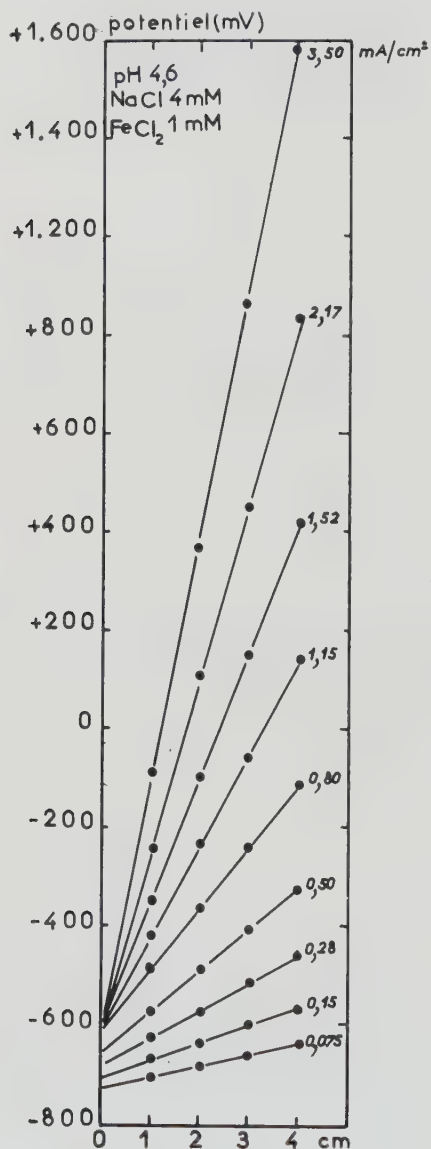


FIG. 9. — Mesure de la surtension par extrapolation de la courbe potentiel-distance.

devient très rapidement, tellement plus élevé que η qu'il devient impossible de réaliser l'extrapolation avec une précision acceptable. On ne peut donc encore utiliser cette variante.

PIONTELLI (44) réussit à réduire le terme $R i$ à zéro en appliquant la sonde sur la surface métallique. La sonde possède une ouverture latérale ménagée exactement au niveau de la surface à étudier. La méthode ne donne de bons résultats que si l'assemblage mécanique électrode-sonde est très soigné. S'il n'en est pas ainsi la région métallique recouverte par la sonde et protégée du courant participe à la mesure du potentiel et les valeurs trouvées pour E_i sont faussées. La difficulté de réaliser ce bon assemblage mécanique entre la sonde et une micro-éprouvette de traction ou un diaphragme mince de métal comme on en a utilisé par la suite, a fait renoncer à cette méthode.

Méthodes indirectes à courant constant.

Ces méthodes sont fondées sur le fait que la constante de temps d'une **résistance pure** est nulle, tandis que la surtension ne varie qu'assez lentement avec le temps quand le courant est brusquement coupé. Sous l'action du courant constant i on observe la tension $E_i + Ri$, puis l'on coupe brusquement le courant, le terme Ri s'annule immédiatement et on peut ensuite mesurer E_i séparé de Ri . Ces méthodes sont donc nécessairement galvanostatiques. Le premier dispositif fonctionnant de la sorte est dû à HICKLING (45).

Au moyen d'un interrupteur, électronique de préférence, on pratique des coupures dans le courant de polarisation, avec une fréquence de répétition réglable. Les temps de coupure varient de 50 à 200 μs . On note le potentiel pendant les coupures, grâce à un montage spécial et on extrapole les valeurs trouvées jusqu'au temps zéro. On trouve ainsi des résultats qui concordent avec ceux donnés par la méthode directe en solution peu diluée. Le dispositif expérimental a été perfectionné à plusieurs reprises. STAICOPOULOS, YEAGER et HOVORKA (46) ont réussi à diminuer la durée de coupure jusqu'à 5 μs .

On préfère maintenant observer la coupure directement à l'oscillographe. Sous cette forme la méthode est utilisée par de nombreux auteurs (47). Elle devrait permettre de travailler avec des solutions diluées et de fortes intensités, puisque le terme Ri est annulé pendant la mesure. Elle présente cependant deux limitations : la première, sur laquelle l'attention n'a pas été suffisamment attirée, provient de ce que la résistance R n'est pas en réalité une **résistance pure** et que si l'on ne tient pas compte de sa constante de temps, on peut commettre des erreurs considérables, comme nous le montrerons. La seconde limitation tient au fait que le courant est continuellement haché de sorte que le potentiel mesuré correspond à un pseudo-équilibre (48), d'où l'apparition d'une erreur, d'ailleurs impossible à évaluer.

Pour tenir compte de ces remarques, nous avons mis au point une méthode dans laquelle on utilise un courant constant, non haché, comme dans les méthodes directes. On est donc certain d'être à l'équilibre véritable. A un instant choisi, on coupe le courant **une seule fois** et on mesure E_i à l'oscillographe au moment de la coupure avant que l'équilibre ne soit détruit (49). De plus, on a précisé le domaine concentration-densité de courant dans lequel la constante de temps du circuit comprenant la résistance R , n'introduit pas une erreur sur la détermination de la surtension, supérieure à une valeur fixée à l'avance et considérée comme acceptable.

Avant de commencer la description de cette méthode il faut encore mentionner celle de EPELBOIN, BROUILLET et FROMENT (50) dans laquelle on n'utilise aussi qu'une seule coupure. On inscrit sur l'écran d'un oscillographe la courbe de variation du potentiel en fonction du courant pendant la coupure. Il est ainsi possible d'éliminer Ri en extrapolant une partie rectiligne de la courbe obtenue. Malheureusement, en solution diluée, Ri étant beaucoup plus grand que η , on retombe sur la difficulté d'extrapolation déjà signalée, de sorte que cette méthode n'est pas non plus adaptable à nos conditions.

2. Méthode utilisée.

Principe.

L'électrode de mesure est soumise à un courant cathodique constant. Celui-ci est coupé un court instant et on observe pendant ce laps de temps l'évolution du potentiel sur l'écran d'un oscillo-

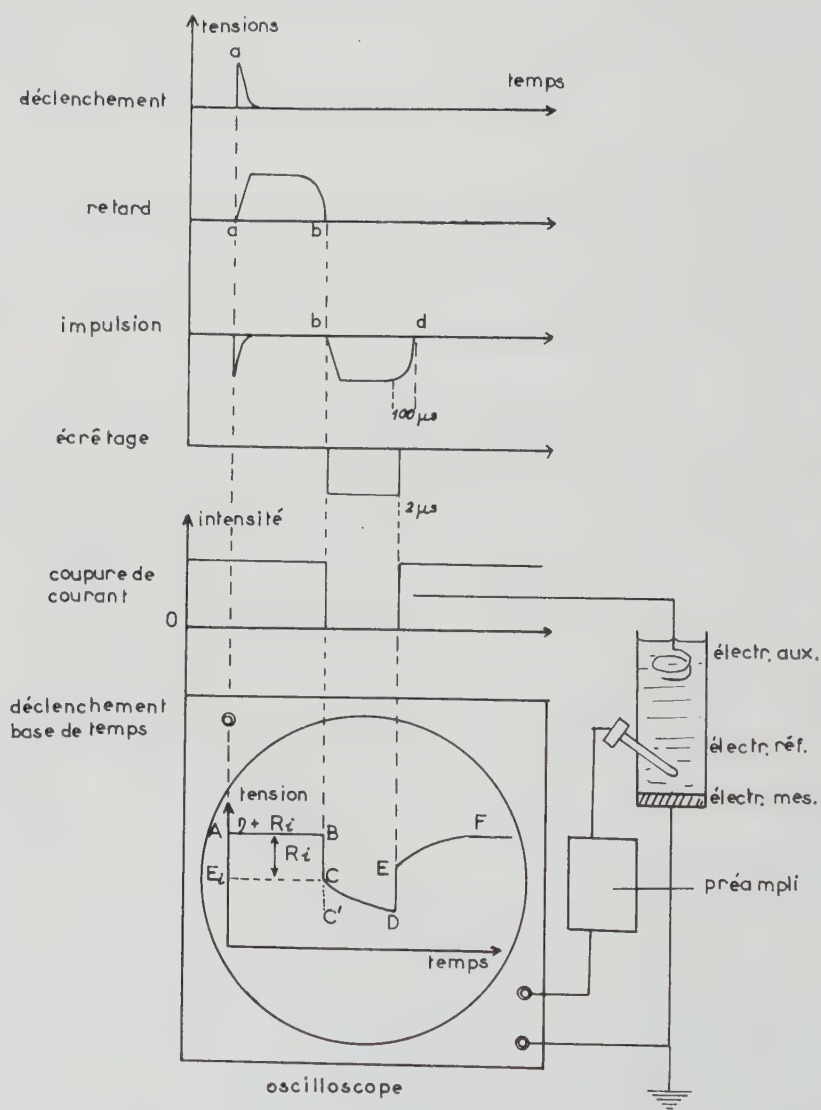


FIG. 10. — Principe de la méthode de mesure de la surtension avec coupure unique.

graphe. Pour pouvoir observer le déroulement complet du phénomène, il faut que le spot commence sa course un peu avant la coupure du courant. A cet effet, un signal de déclenchement *a* lance le spot (fig. 10) et agit sur un circuit de retard qui n'amène la coupure qu'après une période de temps réglable *ab*. Quand le courant d'intensité constante *i* circule, le phénomène étant à l'équilibre, on

observe un potentiel $E_i + Ri$ indépendant du temps : région AB de l'oscillogramme. En B, le courant est coupé et la tension d'origine ohmique décroît rapidement en décrivant la droite BC parallèle à l'axe des tensions. Ensuite le spot trace la région CD correspondant à la décroissance plus lente de la surtension en fonction du temps. Si les conditions expérimentales sont convenables, la courbe BCD présente une brisure nette en C. Le potentiel correspondant à ce point est le potentiel E_i recherché. Pour apprécier exactement sa position on prend une image photographique de la courbe. Sur l'oscillogramme obtenu, on construit une normale BC' à la droite AB. C correspond au point où la courbe s'écarte de la droite BC'. Quand la solution est diluée et l'intensité élevée, le segment AB sort de l'écran, mais le point C peut toujours être déterminé en traçant la perpendiculaire BC à deux droites équipotentielles, parallèles à AB, que l'on trace spécialement. Ces droites correspondent à des potentiels connus, elles comprennent le point C et permettent ainsi la mesure précise de E_i . La coupure est assez rapide en fait, pour que la trace BC n'apparaisse pas ; le point C est manifestement celui, où la décroissance devenant beaucoup plus lente, le spot commence à être enregistré, comme le montre l'oscillogramme de la figure II.

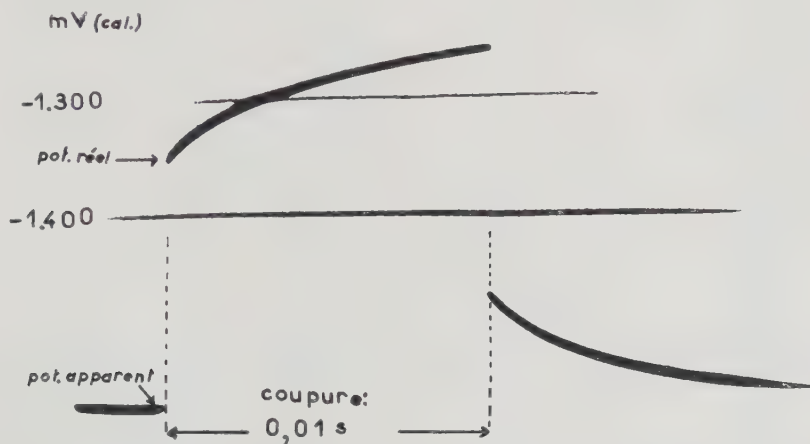


FIG. II. — Oscillogramme tension-temps au cours d'une coupure de courant.

Conditions de séparation des termes η et Ri .

L'exposé du principe de cette méthode peut laisser croire que l'on pourra toujours mesurer η , si grande que soit l'intensité. Il n'en est rien ; les méthodes à courant haché, celle de EPELBOIN, BROUILLET et FROMENT sont sujettes à la même limitation. A notre connaissance, les remarques qui suivent n'ont jamais été formulées d'une manière quantitative. Elles nous conduiront à une relation précisant le domaine concentration d'électrolyte-densité de courant dans lequel les mesures de surtension sont vraies avec une approximation connue.

Pour apercevoir l'origine de la limitation, il faut remplacer le circuit de polarisation par un circuit électrique équivalent comprenant en série : la résistance pure R , une f. c. e. m. η_i fonction de l'intensité et une tension constante E_0 (potentiel de dissolution du métal au repos) : figure 12 a. Lorsqu'une intensité constante i , imposée de l'extérieur, circule, la tension U aux bornes du système est :

$$U = Ri + \eta_i + E_0$$

En exposant le principe de la méthode, on a supposé la coupure infiniment rapide et la résistance pure ; au moment de la coupure $t = 0$, Ri devient donc nul et :

$$U = 0 + \eta_i + E_0$$

c'est le potentiel du point C de l'écran ; ensuite quand le temps de coupure croît :

$$U = \underset{\gamma_i}{\eta_i} + E_0$$

En fait, le circuit servant à la mesure de U comprend nécessairement des capacités parasites : capacité d'entrée de l'amplificateur de mesure, capacités des électrodes et du conducteur de raccordement. Ces capacités de valeur totale C conduisent à adopter comme schéma équivalent, celui de la figure 12 b, où un condensateur de capacité C est placé aux bornes du système. Sous l'action du courant i on trouve encore :

$$U = Ri + \eta_i + E_0$$

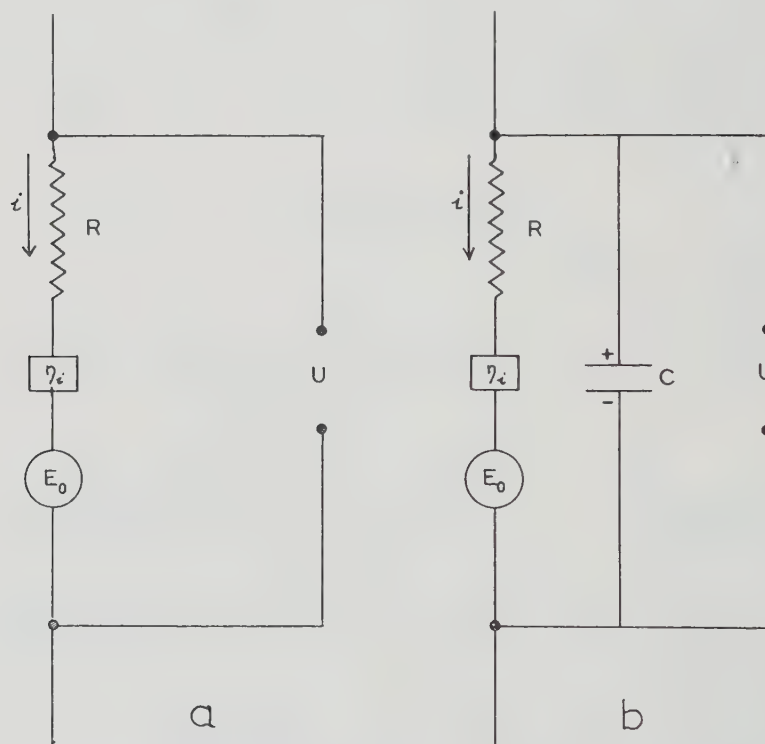


FIG. 12. — Circuit électrique équivalent d'un montage de polarisation :

a. théorique, sans capacités parasites ; b. réel, avec capacité équivalente C .

Le condensateur est aussi chargé sous cette tension U . Lorsque le courant est coupé, sa décharge dans le circuit modifie la valeur de U en fonction du temps. Si la constante de temps de la surtension est beaucoup plus élevée que la constante de temps RC du circuit (ce sera toujours le cas avec un appareillage bien conçu), on peut montrer que l'on a pendant la coupure :

$$U = Ri \exp \left(-\frac{t}{RC} \right) + \eta_{i(t)} + E_0$$

Après le temps t ce n'est plus $\eta_{i(t)}$ que l'on mesure mais une valeur trop grande :

$$\eta_{i(t)} + Ri \exp \left(-\frac{t}{RC} \right)$$

La figure 13 permet de se rendre compte qualitativement de cet effet. Soit CD la courbe **réelle** de décroissance de $\eta_{i(t)} + E_0$ avec le temps, telle qu'elle apparaîtrait si le circuit résistant ne contenait pas de capacités. La courbe de décroissance de $R i$ pendant la coupure serait composée des segments BC et CA. La constante de temps RC modifiera la courbe de décroissance réelle de $R i$ qui prendra l'allure BFA. Sur l'écran apparaîtra donc une courbe déduite de CD en déplaçant, à temps donné, les ordonnées de la quantité $EG = HF$. Cette courbe C'D correspond bien à la décroissance de $\eta_{i(t)} + R i \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) + E_0$. Le point C' sera pris pour mesure de E_i au lieu du point C ; l'erreur commise sera égale à CC' . Il faut maintenant évaluer cette erreur.

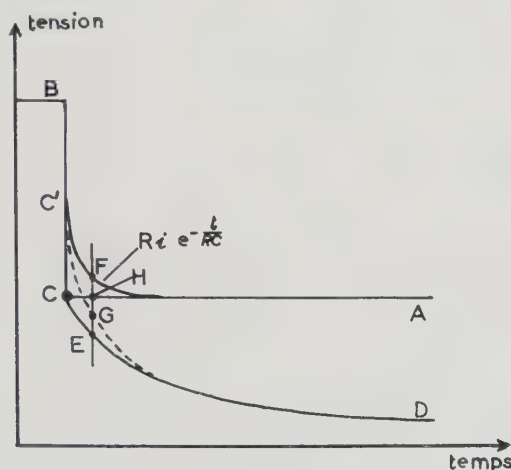


FIG. 13. — Effet d'une capacité sur la courbe théorique tension-temps au cours d'une coupure : le potentiel C semble prendre la valeur C'.

Dans le calcul ci-dessus, on a supposé la coupure du courant infiniment rapide ; mais le circuit extérieur de polarisation présente aussi une constante de temps $X = r C'$ où r représente la résistance du dispositif de polarisation en série avec R . La loi de décroissance de l'intensité de polarisation pendant la coupure est donc :

$$i_t = i \exp\left(-\frac{t}{X}\right)$$

Si $r \gg R$, comme ce sera le cas avec le circuit étudié, X sera indépendant de R . En définitive la loi de décroissance de U en fonction du temps sera :

$$U = R i \exp\left(-\frac{t}{X + RC}\right) + \eta_{i(t)} + E_0$$

D'autre part η_i ne peut pas être mesuré exactement à $t = 0$. Ne serait-ce qu'à cause de la largeur de la trace apparaissant sur l'écran, la mesure ne peut guère se faire qu'après un temps de quelques microsecondes. Durant ce laps de temps on sait que la surtension varie peu. Pour que la mesure de $\eta_{i(t)}$ soit acceptable il faudra que, dans le même temps, le terme $R i \exp\left(-\frac{t}{X + RC}\right)$ tombe au

contraire à une valeur ε assez faible pour n'introduire qu'une erreur tolérable. La condition de validité des mesures est donc :

$$Ri \leq \varepsilon \exp \left(+ \frac{l}{X + RC} \right) \quad [1]$$

Ainsi se trouve défini le domaine résistance (ou concentration)-intensité dans lequel, pour un appareillage donné (X et RC), on peut faire des mesures de surtension avec une approximation donnée, ε .

Pour que les mesures ne soient pas trop difficiles, on choisira $t = 10 \mu s$. On prendra $\varepsilon = 10 mV$ ce qui est encore très acceptable. Le domaine $R - i$ sera d'autant plus grand que X et C seront plus faibles. L'appareillage décrit maintenant a donc été étudié pour présenter :

- une durée de coupure aussi brève que possible ;
- des capacités parasites les plus faibles possible.

3. Description de l'appareillage construit.

Générateur de courant de polarisation.

Ce générateur doit permettre de réaliser les conditions suivantes :

- 1) Le courant à délivrer doit être constant, indépendant, en particulier, des variations de surtension ;
- 2) Son intensité doit pouvoir être réglable entre des limites larges : 0,01 à 10 mA environ ;
- 3) La durée de coupure doit être variable ;
- 4) La vitesse de coupure doit être aussi grande que possible.

Pour réaliser un dispositif à courant constant, il faut introduire dans le circuit de polarisation une résistance très élevée dans laquelle la chute de tension soit grande devant celle obtenue aux bornes de la cellule. On peut le réaliser commodément et sans tension trop élevée en utilisant une pentode comme tube électronique. De même, pour faire varier l'intensité de 0,01 à 10 mA, il sera beaucoup plus facile d'agir sur la grille de commande d'un tube que de prévoir une gamme très étendue de résistances.

La coupure de courant ne pourra pas être réalisée avec un interrupteur mécanique, car il ne pourrait donner un temps de coupure inférieur à 10^{-3} s. Il en résulterait une valeur beaucoup trop élevée de la constante de temps X . On a choisi de réaliser la coupure en agissant sur le potentiel de la grille supprimeuse d'une pentode. Cette méthode permet de couper le courant avec un débit très faible dans la grille g_3 . La forme de la courbe caractéristique $i_p - V_{g3}$ permet en outre, pour les valeurs positives de V_{g3} , d'avoir une valeur de i_p indépendante de V_{g3} .

La figure 14 indique le montage adopté. On utilise une pentode EF 42 avec une tension d'anode de $+ 108 V$, une tension d'écran de $+ 200 V$ et une tension de grille de commande variable de $- 9$ à $0 V$ permettant de régler l'intensité de $1 \mu A$ à $15 mA$. En faisant varier V_{g3} de $+ 100$ à $- 100 V$, le courant résiduel pendant la coupure tombe à $10^{-8} A$. Cette valeur est assez faible pour être considérée comme nulle. La constance du courant est bonne puisque la résistance du tube est de $0,5 M\Omega$. Cette valeur élevée justifie l'hypothèse $r \gg R$. Mais cette disposition a l'inconvénient de ne pas permettre une coupure extrêmement rapide, r étant trop grand.

Il reste maintenant, pour commander l'interrupteur, à produire une tension pouvant varier brusquement de $- 100$ à $+ 100 V$ environ. A cette fin on a réalisé le montage suivant (figure 15) : un circuit de déclenchement comprenant un thyatron et commandé par un interrupteur mécanique agit sur un multivibrateur monostable qui déclenche le balayage de l'oscillographe. En retournant à sa position d'équilibre au bout du temps ab (fig. 10), il déclenche un second multivibrateur auquel il est relié par l'intermédiaire d'un amplificateur cathodique. Ce multivibrateur retourne à sa position d'équilibre stable au bout d'un temps bd . L'impulsion obtenue subit un premier écrêtage au moyen d'une triode. On obtient en S_1 et S_2 deux sauts de tension $+ 180/+ 300/+ 180 V$ et $+ 300/+ 180/+ 300 V$ avec un temps de transition d'environ $50 \mu s$. Ce signal est appliqué à la grille de commande d'une pentode d'écrêtage (fig. 14) dont la cathode est amenée au potentiel $+ 260 V$ du montage précédent (point D) de manière à faire passer V_{g1} de $- 80$ à $+ 40 V$. On recueille ainsi en A des sauts de tension de $+ 150/+ 355/+ 150 V$ ou $355/+ 150/+ 355 V$. En reliant la cathode du tube interrupteur au point $+ 150 V$ du montage précédent (point B) et en reliant V_{g3} au point A, on fait passer V_{g3} de $- 108$ à $+ 97 V$. Suivant que l'on applique les potentiels provenant des points S_1 ou S_2 (fig. 15) il y a impulsion ou coupure de courant.

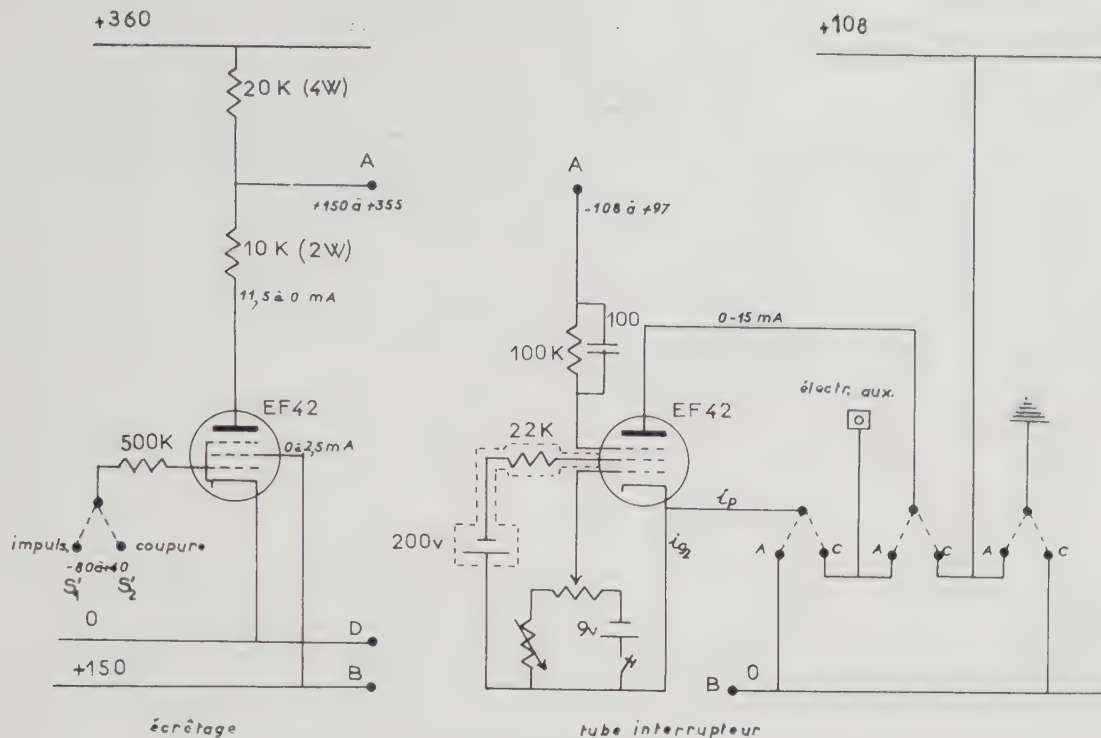


FIG. 14. — Schéma de l'interrupteur électronique.

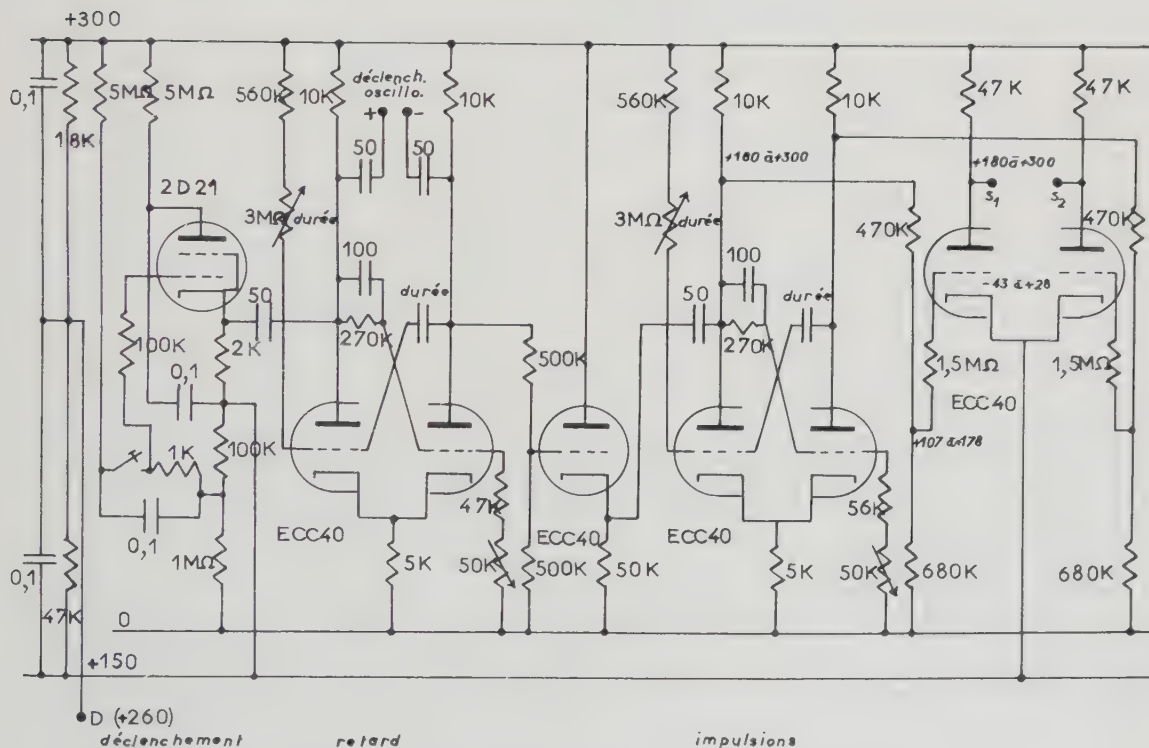


FIG. 15. — Circuits de commande de l'interrupteur électronique.

Enfin, sur la figure 16, on a indiqué le système de commutation qui permet de faire apparaître sur l'écran, non seulement l'évolution du potentiel pendant la coupure, mais encore les lignes équipotentielles nécessaires à l'interpolation, et le signal intensité qui permet de vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage.

Préamplificateur.

La tension apparaissant entre électrode de référence et électrode de mesure ne peut être appliquée directement à l'amplificateur de l'oscillographe pour plusieurs raisons :

1) La résistance d'entrée de cet amplificateur n'est que de $1\text{ M}\Omega$, elle peut amener une altération du potentiel par passage d'un courant non négligeable ;

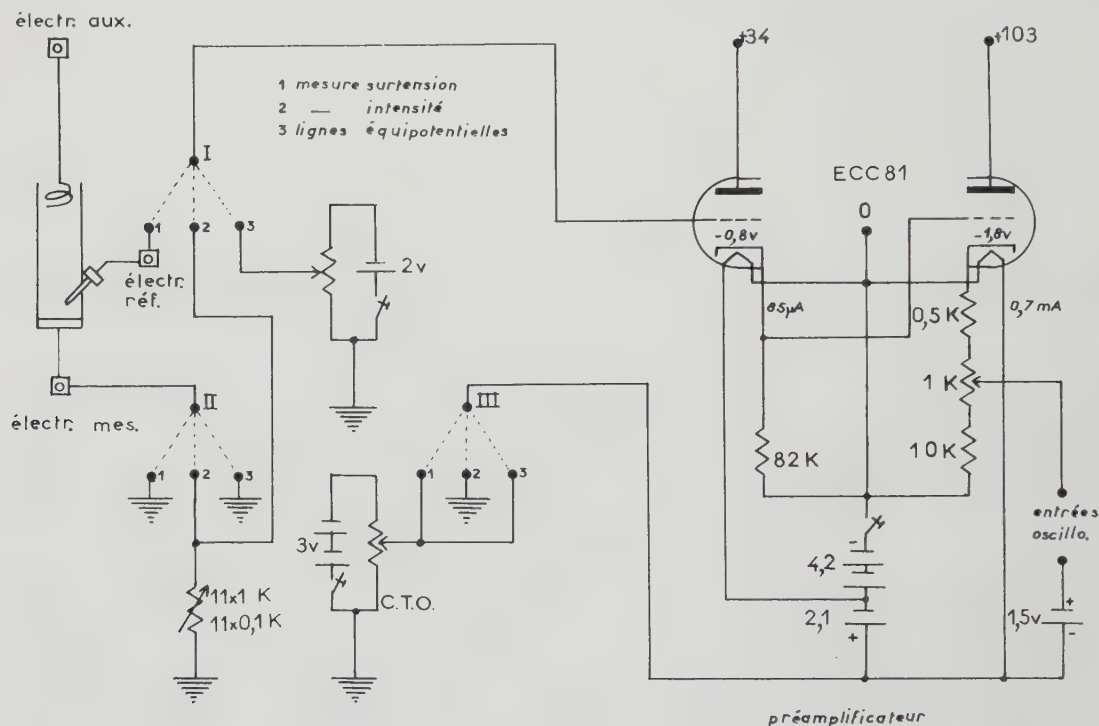


FIG. 16. — Circuits de commutation et schéma du préamplificateur.

2) La distance qui ne peut être très courte, entre électrode de référence et oscillographe, amène des capacités parasites qui conduisent à une valeur de RC trop élevée.

Il faut donc utiliser un préamplificateur qui doit présenter les caractéristiques suivantes :

- 1) Avoir un courant de grille d'entrée aussi faible que possible ;
- 2) Transmettre aussi bien la composante continue de la tension qu'une variation très rapide ;
- 3) Présenter une impédance de sortie aussi faible que possible ;
- 4) Avoir une réponse linéaire.

Ces exigences simultanées conduisent à étudier un amplificateur à courant continu, sous-alimenté en courants de chauffage et de haute tension afin de réduire le courant grille à une valeur acceptable. Pour avoir une bonne linéarité et une réponse transitoire satisfaisante il faut prévoir un montage cathodique (fig. 16).

On a utilisé un tube ECC 81, spécialement choisi, pour lequel on a trouvé un courant de grille inférieur à 10^{-10} A à partir de $V_g = -0,7\text{ V}$, pour $V_p = 34\text{ V}$ et $V_f = 4,2\text{ V}$. Grâce au second étage alimenté normalement, on peut abaisser l'impédance de sortie à $700\ \Omega$ environ. En introduisant dans les circuits cathodiques la tension de chauffage $6,3\text{ V}$, on peut accroître les résistances cathodiques et ainsi augmenter

le taux de contre-réaction grâce à quoi la linéarité est meilleure que 0,1 % pour V_g compris entre $-1,0$ et $+0,5$ V appliqués. On a prévu l'emploi d'une contre-tension dans le circuit d'entrée qui ramène la valeur de la tension grille d'entrée au passage du point C de la figure 10 à une valeur qui ne s'écarte pas de plus de quelques dixièmes de volt de la tension de repos ($-0,8$ V). On reste ainsi dans le domaine de linéarité optimum au moment de la mesure. On n'a pas pris de précautions spéciales pour réduire la dérive puisque l'on trace toujours les lignes équipotentiellles immédiatement avant la mesure.

4. Domaine de validité des mesures de surtension.

Pour pouvoir connaître le domaine $R - i$ de validité de mesure de la surtension avec cet appareillage il reste maintenant à déterminer les valeurs de X et C entrant dans la relation [I] (p. 20).

La résistance de sortie du préamplificateur est de 700Ω ; le câble de liaison a une capacité de 34 pF. La capacité d'entrée de l'oscillographe est de 47 pF. La constante de temps de ce circuit

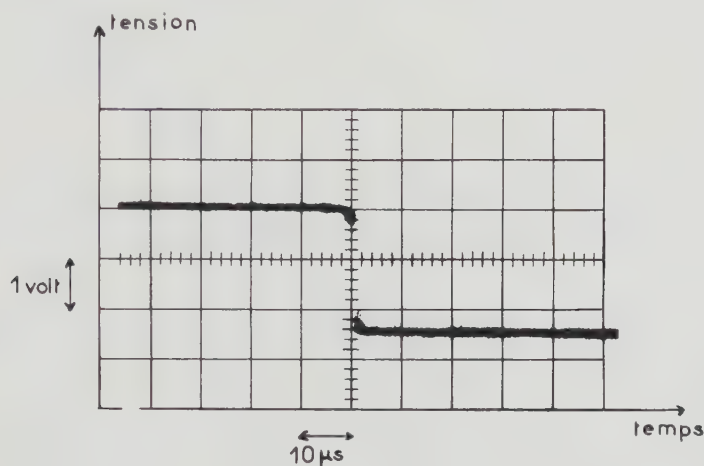


FIG. 17. — Étude d'une coupure de courant avec l'interrupteur de la figure 14.

est donc : $700 (34 + 47) 10^{-12} = 0,057 10^{-6}$ s. Entre le premier et le second étage du préamplificateur on a $C_{gp} = 1,45$ pF et $C_{gk} = 5$ pF. Le gain du second étage sans contre-réaction étant de 14, la capacité équivalente est : $1,45 + \frac{5}{14} = 1,81$ pF. La résistance de sortie équivalente du premier étage est de $3 950 \Omega$. La constante de temps du circuit de liaison premier-deuxième étage est donc environ $0,007 10^{-6}$ s.

On a alors branché le générateur de courant de polarisation aux bornes d'une résistance et on a enregistré la tension pendant la coupure, par l'intermédiaire du préamplificateur avec son circuit de commutation. On trouve ainsi qu'il faut à peu près $1 \mu s$ pour passer de la tension $R i$ à la tension $\frac{R i}{2}$. La figure 17 montre l'oscillogramme obtenu avec un courant de 8 mA passant dans une résistance de 300Ω et coupé pendant $5 10^{-3}$ s après un retard de $45 \mu s$. L'intensité pendant la coupure obéissant à la relation $\frac{i}{i_0} = \exp\left(-\frac{t}{X}\right)$, on en tire avec $\frac{i}{i_0} = \frac{1}{2}$ après $1 \mu s$, que $X = 1,44 10^{-6}$ s. X comprend aussi les constantes de temps du préamplificateur ($0,007 10^{-6}$ s) et du circuit de sortie relié à l'oscillographe ($0,057 10^{-6}$ s) ; on voit qu'elles sont négligeables devant $1,44 10^{-6}$ s. Le domaine $R - i$ sera donc limité surtout par le manque relatif de rapidité de la coupure, provenant de la nécessité d'avoir un dispositif à courant constant.

Il ne faut pas manquer d'ajouter à X le terme RC , où C comprend la capacité d'entrée du circuit de mesure de la polarisation due à la capacité de l'électrode de référence et à celle du câble de raccordement. Ces capacités ne sont sûrement pas très petites. La première est difficile à évaluer. Quant à la seconde, on la réduira en rendant le câble aussi court que possible. Le mieux est donc d'étudier le domaine $R - i$ pour plusieurs valeurs de C , 20 et 200 pF par exemple. Cette dernière valeur représente un maximum en dessous duquel on doit pouvoir toujours se tenir.

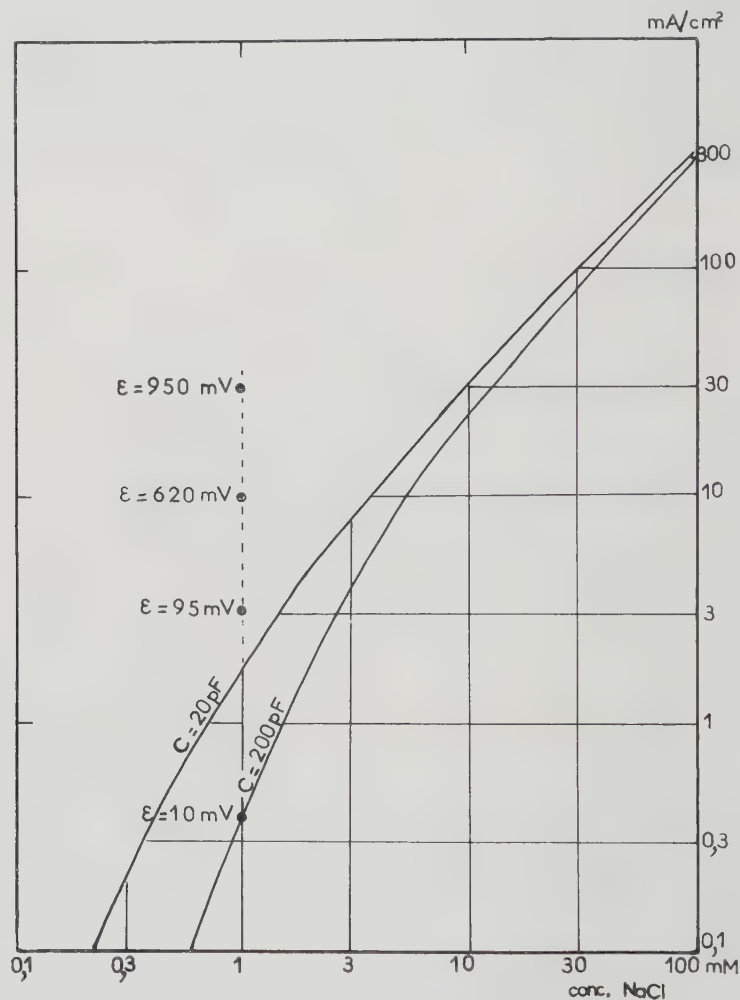


FIG. 18. — Domaine de validité des mesures de surtension pour des mesures faites 10 μ s après la coupure, avec une erreur inférieure à 10 mV et des capacités d'entrée de 20 ou 200 pF.

On a porté sur la figure 18, non pas les valeurs de la résistance R , mais la concentration de NaCl en mM qui donne à un cylindre d'électrolyte de 0,5 cm² de section et 4 mm de hauteur cette même résistance. Ces valeurs correspondent à la cellule de mesure décrite plus loin. A cette concentration on fait correspondre la densité de courant maximale, calculée avec la relation [1] (p. 20), au-delà de laquelle l'erreur est supérieure à 10 mV quand la mesure est effectuée 10 μ s après le début de la coupure.

On voit qu'avec NaCl 10 mM la densité maximale admissible est d'environ 20 mA/cm² si $C = 200$ pF ; elle tombe à 0,4 mA/cm² pour NaCl 1 mM. On voit par ces chiffres la difficulté qu'il y a de faire des mesures de surtension correctes en solution diluée. La connaissance du domaine $R - i$ évitera donc de commettre des erreurs considérables : si, avec l'appareillage décrit, on voulait faire des mesures en solution NaCl 1 mM à 3 mA/cm², l'erreur sur la surtension serait d'environ 95 mV. Elle passerait à 620 mV pour 10 mA/cm² et à 950 mV pour 30 mA/cm². On ne peut utiliser cette estimation de l'erreur pour effectuer une correction car elle est connue avec une trop faible précision par suite de l'appréciation grossière du terme C .

5. Conclusion.

L'appareillage que nous avons mis au point, permet de mesurer les surtensions de dépôt d'hydrogène en solution diluée avec un courant constant, grâce auquel l'équilibre électrochimique est certainement réalisé. L'étude des circuits au moment de la coupure unique permet d'évaluer l'erreur faite sur la mesure de la surtension dans des conditions données. On est donc assuré, grâce à des courbes comme celles de la figure 18, de ne pas compter comme surtension la décroissance trop lente du terme $R i$.

III. POTENTIEL CRITIQUE DE NON-PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE RELATION ENTRE L'EFFET DÉPOLARISANT DE H₂S ET LA DIFFUSION D'HYDROGÈNE

La méthode de mesure de la surtension, décrite dans le chapitre précédent, a été employée à la détermination des courbes surtension-intensité en utilisant des éprouvettes de traction comme cathodes. On peut ainsi facilement comparer courbes de polarisation et pénétration de l'hydrogène.

1. Dispositif expérimental, cellule d'électrolyse.

La cellule doit permettre le chargement à l'abri de l'air. Il est, en effet, nécessaire de travailler en solution parfaitement désaérée pour éviter la réduction de l'oxygène qui modifierait les courbes de surtension cathodique. De plus, en milieu peu acide, l'hydrogène sulfuré est rapidement oxydé par l'oxygène. Le dispositif de chargement est donc formé d'une enceinte en verre avec jaquette thermostatique (fig. 19). On y place une cartouche en alundum poreux entourée d'une lame de cuivre qui sert d'anode. Dans le compartiment cathodique intérieur se trouve l'éprouvette de traction en acier extra-doux préparée comme précédemment. Elle est isolée électriquement à ses extrémités par un film de chlorure de polyvinyle maintenu par un capuchon de téflon. Un fil de fer isolé par une gaine de polythène ou de téflon assure la liaison électrique. On déplace l'air par de l'azote pur introduit par un tube plongeant au fond du creuset d'alundum. Par ce même tube arrive ensuite l'électrolyte poussé par une seringue. Une circulation d'électrolyte est assurée pendant la durée du chargement. Le liquide est évacué par un autre tube situé dans le compartiment anodique. Enfin, dans le compartiment cathodique plonge un tube qui joue le rôle de capillaire de LUGGIN. On établit les connexions avec le dispositif de polarisation. Après une heure de chargement l'éprouvette est retirée, lavée rapidement à l'eau et séchée. L'essai de traction est fait à la machine Chévenard six minutes après la fin du chargement.

2. Existence d'un potentiel critique.

Les essais ont été effectués à 30° C avec une solution parfaitement désaérée (O₂ résiduel : 0,01 à 0,02 mg/l) de chlorure de sodium (10 mM) dans l'eau bidistillée avec des teneurs variables en hydro-

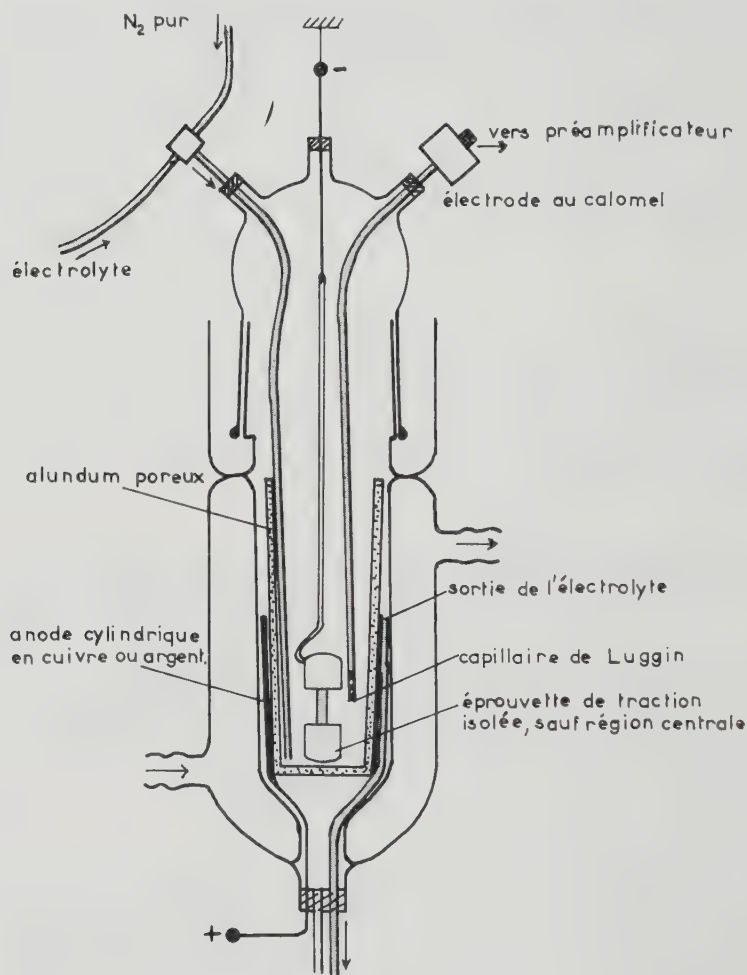


FIG. 19. — Dispositif de chargement cathodique d'éprouvettes de traction et de mesure de la surtension d'hydrogène.

gène sulfuré bidistillé à pH constant. On a porté sur la figure 20 les résultats obtenus avec une concentration en hydrogène sulfuré de 35 mM au pH 4,3. Sur la courbe supérieure, les variations d'allongement des éprouvettes en fonction du logarithme de la densité de courant font apparaître clairement la densité critique. Sur la partie inférieure de la figure, on a porté le potentiel réel des éprouvettes en fonction du logarithme de la densité de courant. La mesure de la surtension a été faite en étudiant des coupures de courant de 0,01 s comme il a été décrit dans le chapitre précédent. Les valeurs des potentiels sont données par rapport à l'électrode au calomel au chlorure de potassium saturé.

On constate que dans le domaine de pénétration de l'hydrogène la loi de TAFEL est suivie, puis la densité de courant croissant on observe un décrochage du potentiel qui devient rapidement plus négatif et se place bientôt sur une nouvelle droite de Tafel située à des potentiels plus négatifs que la précédente. Le domaine de non-pénétration de l'hydrogène commence exactement au point où le potentiel atteint une valeur E_c située sur la seconde droite. L'existence de droites de Tafel distinctes séparées par un intervalle de potentiel important a été observée aussi par KOLOTYRKIN (37) dans

la décharge cathodique de l'hydrogène à la surface du plomb immergé dans une solution d'acide sulfurique contenant de l'iodure de potassium. La variation rapide du potentiel avec l'intensité au voisinage de la transition, explique pourquoi le domaine de pénétration de l'hydrogène est si distinct du domaine de non-pénétration. Le phénomène est donc lié non seulement à une densité critique mais aussi à un potentiel remarquable, correspondant à un point précis de la courbe de pola-

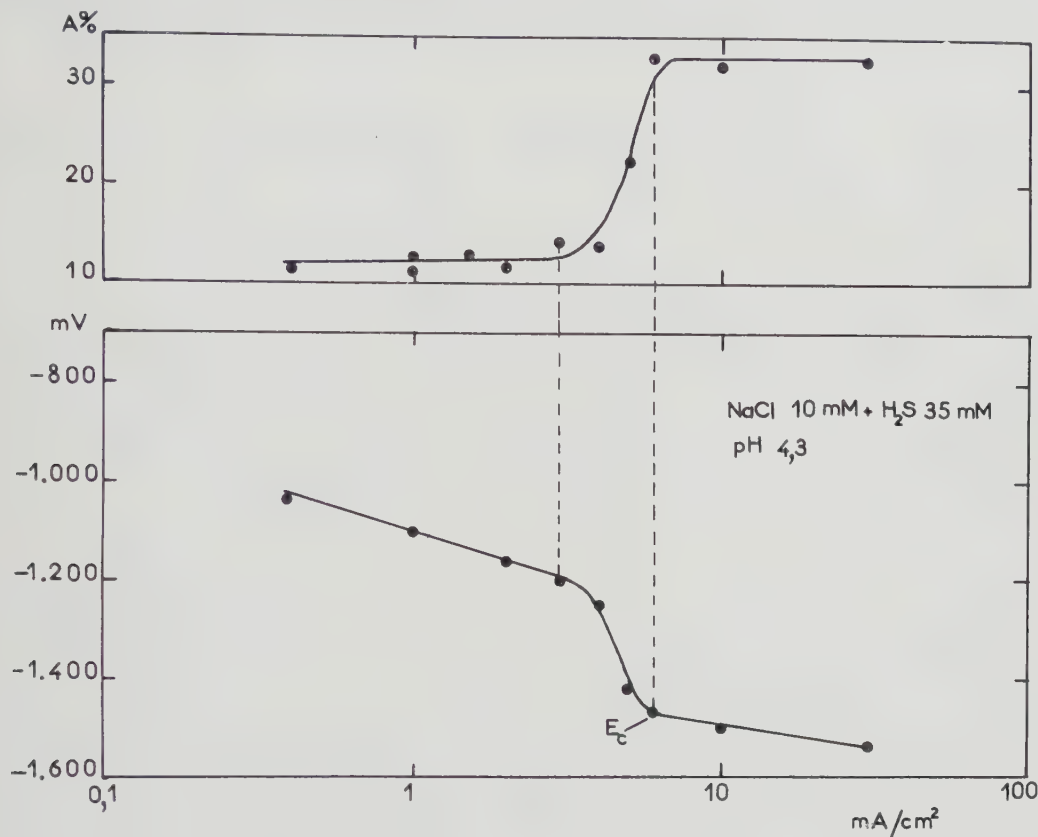


FIG. 20. — Comparaison de l'allongement d'éprouvettes de traction et de la surtension en fonction de la densité de courant.

risation. Il suggère une modification importante dans le processus de dégagement de l'hydrogène.

Pour des teneurs différentes en H_2S : 7,5 et 15 mM, on observe encore sur la figure 21 que la disparition de la fragilité coïncide toujours exactement avec le début du passage sur la seconde droite. On voit aussi sur la figure que le potentiel critique est d'autant plus négatif que la concentration en hydrogène sulfuré est plus grande. On remarque encore que les régions linéaires des courbes de polarisation sont confondues et indépendantes de la teneur en hydrogène sulfuré. La variation de la concentration en H_2S déplace seulement le domaine de transition.

On a encore porté sur la figure 21 la courbe de polarisation obtenue avec NaCl 10 mM seul, sans H_2S . A faible densité de courant, le potentiel est nettement plus négatif qu'avec l'hydrogène sulfuré ; puis, quand la densité de courant croît, on retrouve, après une discontinuité beaucoup moins marquée, une deuxième droite inférieure confondue avec celle que l'on trouve en présence de H_2S . Tous ces faits seront constamment observés, par la suite, en solution diluée : la droite de Tafel inférieure est donc commune. Elle ne dépend ni de la présence, ni de l'absence d'hydrogène sulfuré. On peut affir-

mer que H_2S n'intervient pas dans la décharge de l'hydrogène le long de cette droite. Comme il n'y a pas non plus pénétration d'hydrogène, on voit encore que cet effet est bien lié à l'action de H_2S . Ces faits inclinent encore à penser que le potentiel critique pourrait correspondre au point à partir duquel les ions HS^- ne sont plus adsorbés. KOLOTYRKIN, dans l'étude déjà citée, trouve aussi que la droite de Tafel inférieure est indépendante de la concentration en anions I^- dans la solution d'acide sulfurique. Il l'attribue au fait que les ions I^- ne sont plus adsorbés à partir d'un certain potentiel qui est fonction de la concentration en anions.

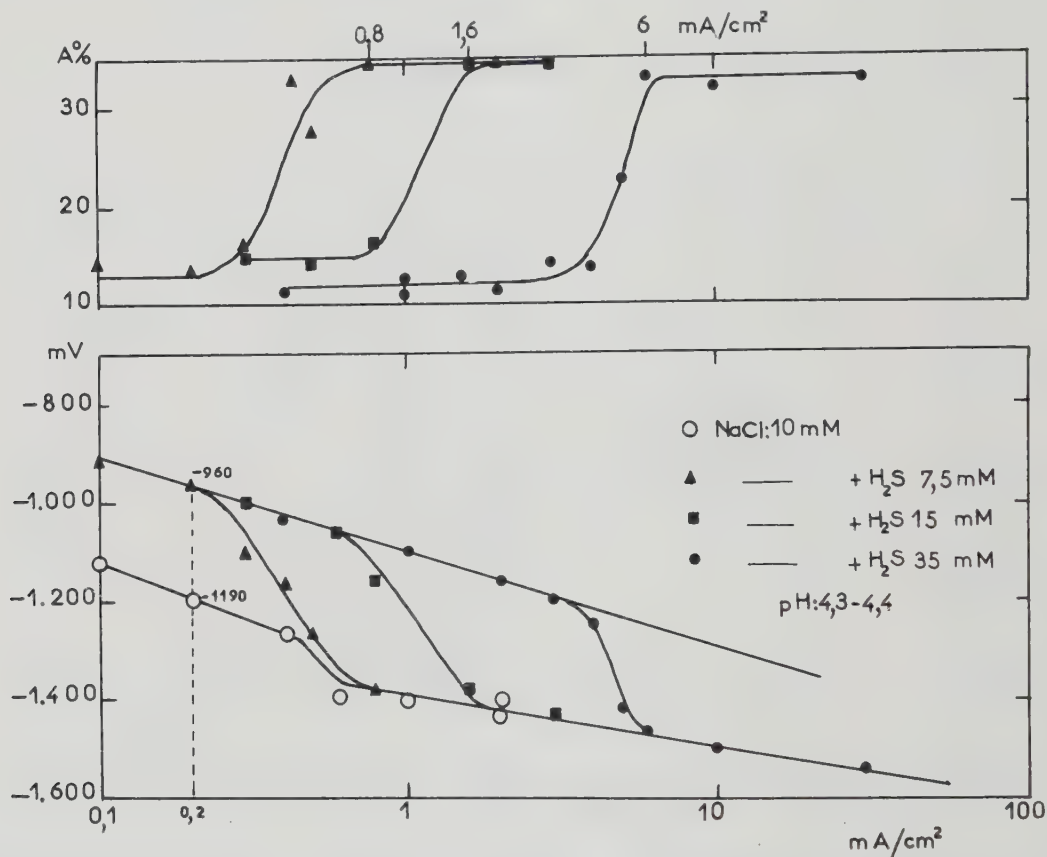


FIG. 21. — Influence de la concentration en hydrogène sulfuré sur la fragilité d'éprouvettes de traction et la surtension d'hydrogène à leur surface.

3. Rôle particulier de H_2S dans la décharge cathodique de l'hydrogène.

Le rôle de l'hydrogène sulfuré pourrait donc s'expliquer en admettant que les ions HS^- , adsorbés en-deçà du potentiel critique, bloquent les centres de recombinaison en hydrogène moléculaire. Ce rôle de « poison » ne peut être mis en doute. Ainsi BASTIEN (51) a trouvé que la désorption de l'hydrogène occlus dans l'acier après attaque dans HCl 10 %, est plus lente dans l'eau additionnée d'hydrogène sulfuré que dans l'eau pure.

En revenant à l'examen de la figure 21 on peut montrer que H_2S joue, dans la décharge cathodique, un autre rôle que celui de « poison ». On constate, en effet, que dans le domaine de pénétration de

l'hydrogène, H_2S a une action dépolarisante. Ainsi, dans le cas de la figure, l'intensité de décharge sans H_2S sera de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ au potentiel de -1190 mV ; mais pour la même intensité en présence de H_2S le potentiel ne sera plus que de -960 mV , c'est-à-dire qu'il faut maintenant moins d'énergie pour obtenir la décharge.

Ainsi, malgré la difficulté incontestable de la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire en présence de H_2S et en-deçà du potentiel critique, il est également certain que la décharge globale de l'hydrogène est facilitée dans ces mêmes conditions.

4. Conclusion.

Les mesures de surtension, associées à l'étude de la fragilité par l'hydrogène ont donc permis de mettre en évidence les faits suivants :

1) Les courbes de polarisation dans le milieu étudié ($NaCl$ 10 mM et des teneurs variables en H_2S) sont formées de deux droites de Tafel successives raccordées par un domaine de transition rapide du potentiel ;

2) La fragilisation par l'hydrogène se produit seulement en-deçà du potentiel critique, dans le domaine où H_2S possède un effet dépolarisant ;

3) La droite de Tafel inférieure débutant au potentiel critique correspond à un mécanisme de décharge sans pénétration d'hydrogène, dans lequel H_2S n'intervient pas.

Le rôle de H_2S dans la pénétration de l'hydrogène est donc maintenant établi et son domaine d'action précisé. Il faut maintenant chercher à élucider la nature de cette action.

5. Interprétation des résultats.

La pénétration de l'hydrogène sous l'action de H_2S en-deçà du potentiel critique pourrait être expliquée de deux manières différentes :

1) On peut supposer que les ions HS^- adsorbés provoqueraient **indirectement** la pénétration de l'hydrogène atomique en bloquant la recombinaison de l'hydrogène moléculaire. La décharge conduirait à une couche superficielle d'hydrogène atomique adsorbé. De là, une partie diffuserait dans le métal, le reste se recombinerait ; la proportion dépendant du degré d'empoisonnement de la surface. Au-delà du potentiel critique, la réaction de recombinaison $H + H \rightarrow H_2$ ne serait plus difficile et la quantité d'hydrogène accumulé dans le métal deviendrait faible ;

2) Mais le fait que la pénétration de l'hydrogène ne se produise que lorsque l'effet dépolarisant de H_2S se manifeste, montre qu'il faut moins d'énergie pour décharger l'hydrogène quand une partie pénètre dans le métal. Or, dans la première hypothèse, la pénétration est liée à une difficulté de recombinaison et ce processus doit au contraire absorber de l'énergie. C'est d'ailleurs la cause de la surtension selon TAFEL. On pourrait alors se demander si la pénétration de l'hydrogène n'est pas **le processus primaire catalysé par les ions HS^- adsorbés**. Ceux-ci joueraient le rôle de « catalyseurs d'échange ionique » observé par PIONTELLI (34) pour d'autres anions. Ce serait peut-être un mécanisme un peu analogue à celui dit « par pont d'anions » et proposé par KOLOTYRKIN (35) pour expliquer l'accroissement de la corrosion du cadmium en présence d'ions I^- , ou encore se rapprochant de celui imaginé par DELAHAY (52) pour expliquer le rôle des cations dans la réduction de l'ion iodate en polarographie.

Avec un tel mécanisme, la pénétration de l'hydrogène ne cesserait-elle pas totalement quand l'effet dépolarisant aurait disparu, indépendamment de l'effet d'empoisonnement ?

Ces deux hypothèses opposées suggèrent d'étudier, en fonction du potentiel d'électrode et pour des solutions diluées contenant H_2S , la diffusion de l'hydrogène et sa vitesse de recombinaison super-

ficielle. Les résultats obtenus nous montreront que deux mécanismes différents et successifs concourent au dégagement cathodique de l'hydrogène en présence d'hydrogène sulfuré.

IV. - EXISTENCE DE DEUX MÉCANISMES DIFFÉRENTS DE DÉGAGEMENT DE L'HYDROGÈNE

Nous commencerons par décrire la méthode expérimentale que nous avons utilisée pour mesurer la diffusion à travers des cathodes de fer, tandis que l'hydrogène se dégage sur une des faces. On montre ensuite que la face soumise à l'électrolyte peut être amenée à un état de surface reproductible dont la nature est précisée. Les résultats obtenus avec ces précautions indiquent, qu'en solution diluée et en présence de H_2S , il existe deux mécanismes différents et successifs de dégagement de l'hydrogène. On pourra tracer pour chacun d'eux la courbe de polarisation propre.

1. Mesure de la quantité d'hydrogène diffusée.

La mesure de la diffusion de l'hydrogène à travers le fer a été étudiée à diverses reprises, soit que l'on ait en vue la détermination des coefficients de diffusion (53), soit que l'on cherche à établir un rapport entre la quantité totale d'hydrogène qui a été dégagé et celle qui a diffusé. Celle-ci dépend de facteurs métallurgiques comme la teneur en carbone et de facteurs électrochimiques comme la nature de l'acide ou la présence d'inhibiteurs (54).

On étudie la diffusion avec une cellule d'électrolyse fermée par une lame de fer de faible épaisseur. La face interne de ce diaphragme sert de cathode tandis que l'hydrogène diffusé est collecté sur l'autre face. La mesure de la quantité d'hydrogène recueilli peut être faite **directement** en suivant la pression du gaz diffusé s'accumulant dans une cavité, dont la membrane de fer forme aussi une des parois. La mesure peut se faire à la pression atmosphérique ou sous faible pression à l'aide d'une jauge de McLeod, ou d'une jauge à ionisation (55). On peut aussi faire des mesures **indirectes**. On profite, par exemple, des propriétés réductrices de l'hydrogène qui diffuse pour réduire un sel cérique (23) ; le dosage périodique de la concentration en sel cérique fournit une mesure du gaz diffusé en fonction du temps. L'hydrogène qui a diffusé peut aussi être remis en solution sous forme d'ions H^+ dans un électrolyte et son volume apprécié par mesure du courant d'ions qui prend naissance. La mesure de ce courant peut être faite automatiquement en réglant un potentiostat à tension nulle entre la face de diffusion du diaphragme et une lame de fer identique baignées par la même solution (56). L'intensité débitée mesure le courant d'ions H^+ formé avec la totalité du gaz qui a diffusé. Cette méthode est séduisante mais il nous a paru préférable de mesurer directement la pression d'hydrogène dans une enceinte de volume constant. On évite ainsi de ne s'adresser qu'à des méthodes électrochimiques.

Description de la cellule utilisée.

La cellule est divisée en deux parties (fig. 22). Le compartiment supérieur est constitué essentiellement d'un tube de 8 mm de diamètre intérieur ($0,5\text{ cm}^2$ de section) contenant l'électrolyte. Sur la partie inférieure élargie extérieurement, on a créé une surface plane par rodage. Elle est obturée par un disque de fer de 18 mm de diamètre et 0,6 mm d'épaisseur, aminci jusqu'à quelques centièmes de millimètre sur une région centrale de 10 mm de diamètre. De minces rondelles de téflon superposées assurent l'étanchéité de la cellule. La partie supérieure du tube aboutit dans une chambre contenant une anode en cuivre. L'électrolyte arrive par un tuyau de téflon au voisinage de la cathode tandis que l'excès du liquide est évacué au niveau de l'anode. Cette disposition évite que du liquide anodique n'entre en contact avec la cathode. Le débit d'électrolyte est d'environ $3\text{ cm}^3/\text{mn}$. Un autre tube relié à l'électrode au calomel sert de capillaire de Luggin. Une jaquette thermostatique main-

tient la température de l'ensemble à 25° C. On peut alors soumettre la surface du disque, préalablement polie et préparée comme il sera indiqué, à un courant cathodique d'intensité constante. Le potentiel est mesuré au cours de coupures de 0,01 s.

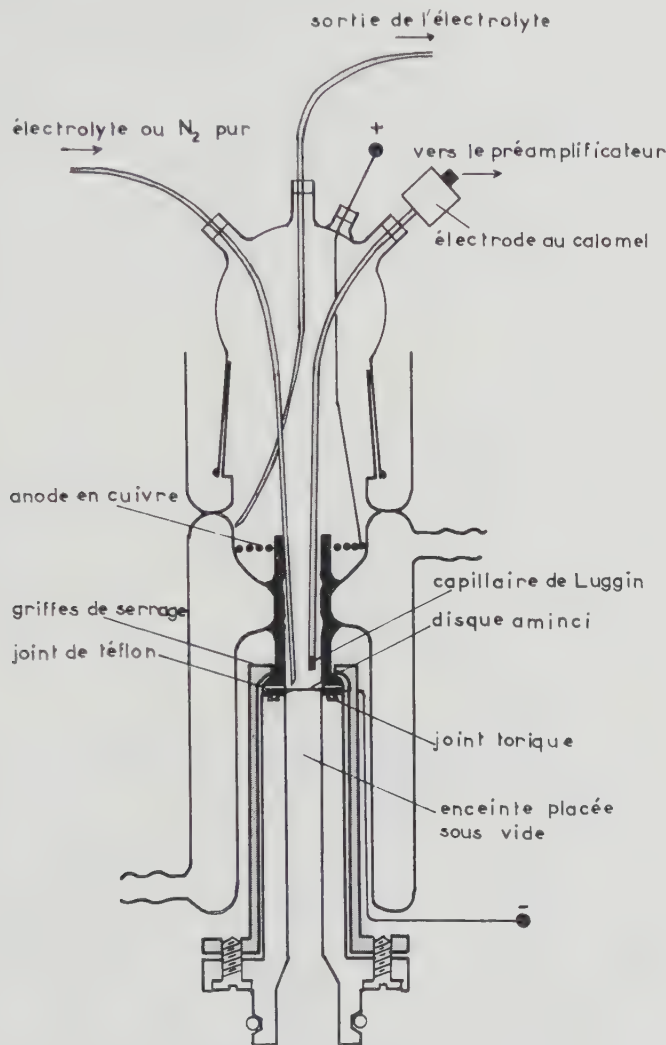


FIG. 22. — Dispositif de mesure de la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers un diaphragme de fer dont la face supérieure, en contact avec un électrolyte, est soumise à l'action d'un courant cathodique.

La face des disques qui n'est pas soumise à l'électrolyse est préalablement amincie par attaque anodique dans une solution d'acide chlorhydrique à 10 %. On monte le disque dans un support en téflon laissant sur une face une ouverture circulaire de 10 mm de diamètre. Cette région découverte est exposée à un jet d'acide lancé par une petite pompe. Avec un ajustage de profil convenable et une rotation du support de quelques tours par minute, il est possible de réaliser une attaque qui progresse très régulièrement. La région amincie affecte la forme d'une cuvette aux bords arrondis, ce qui lui confère une bonne résistance mécanique sous vide. L'épaisseur de la

région amincie est constante à $5\ \mu$ près. La rugosité moyenne, mesurée au microscope, est d'environ $10\ \mu$. La dissolution anodique avec un bain de polissage aurait fait disparaître cette rugosité mais on n'a pu trouver des conditions d'amincissement uniforme.

La partie inférieure de la cellule est formée d'un tube métallique dont l'extrémité est appliquée sur la zone extérieure du disque demeurée épaisse. L'étanchéité est assurée par un joint torique. L'ensemble est maintenu rigidement grâce à des griffes de serrage. L'extrémité inférieure est raccordée à un ensemble comprenant une petite jauge de MacLeod permettant de faire des mesures de pression de 10^{-3} à 10^{-1} mm de mercure, un manomètre tronqué à mercure et une vanne reliée à un groupe de pompage. La mesure du volume total de l'enceinte se fait de la manière suivante : le groupe de pompage abaisse la pression à environ 10^{-4} mm de mercure. Une des branches du manomètre tronqué est reliée à l'enceinte. Dans l'autre, le mercure emprisonne un volume d'air connu, sous une pression indiquée par la dénivellation du mercure entre les deux branches. On ferme la vanne et retourne le manomètre pour libérer l'air emprisonné. On mesure ensuite avec la jauge la pression régnant dans l'enceinte. On répète la mesure plusieurs fois avec des volumes d'air emprisonnés différents. On trouve ainsi pour volume de l'enceinte : $118,6 \pm 1\ \text{cm}^3$.

Principe de la mesure de l'hydrogène diffusé.

Après avoir vidé l'enceinte et s'être assuré que la remontée de pression pendant la durée des mesures (15 mn) est inférieure à $1\ \mu$ de mercure, on commence l'électrolyse. Quand le processus de diffusion est arrivé à l'équilibre — ce qui demande souvent moins d'une demi-heure — on ferme la vanne pour isoler la chambre et on effectue des mesures de pression au bout de 3, 6, 9, 12, 15 minutes. On porte ces valeurs en fonction du temps (fig. 23). Les droites obtenues permettent de calculer l'accroissement de pression du gaz par unité de temps, $\frac{\Delta p}{\Delta t}$.

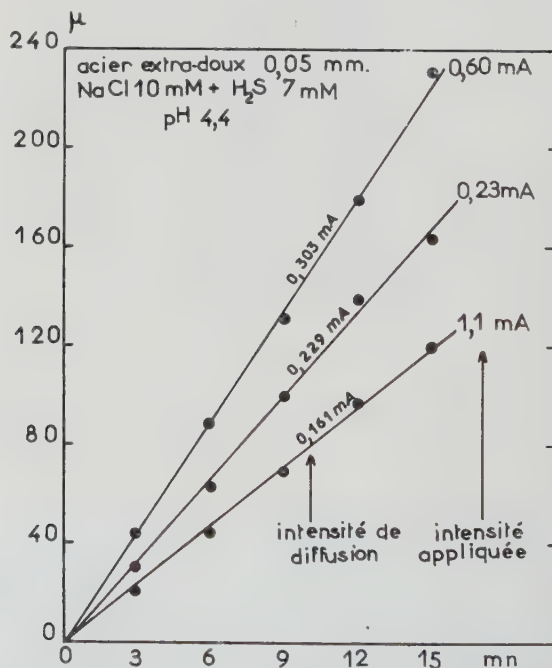


FIG. 23. — Mesure de l'intensité de diffusion de l'hydrogène à partir de la montée de pression en fonction du temps.

On se propose d'étudier la vitesse de diffusion de l'hydrogène en fonction du potentiel de cathode. Celui-ci est relié à l'intensité d'électrolyse dans les courbes de polarisation. On peut considérer une intensité de courant comme une mesure de la vitesse de dégagement de l'hydrogène. Il est donc naturel d'exprimer aussi la vitesse de diffusion comme une intensité de courant électrique. Ce courant fictif est relié à la vitesse $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ d'accroissement de la pression de l'hydrogène dans l'enceinte par la relation :

$$i = \frac{2F}{RT} V \frac{\Delta p}{\Delta t},$$

i : étant la vitesse de diffusion exprimée en intensité électrique ;

F : le Faraday ;

R : la constante des gaz parfaits ;

T : la température absolue ;

V : le volume de l'enceinte ;

Δp : l'accroissement de pression pendant le temps Δt .

Les courbes de la figure 23 donnant $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ en microns de mercure par minute, il est commode d'utiliser ces unités. L'intensité sera exprimée en milliampères puisque c'est l'unité utilisée dans la représentation des courbes de polarisation. On trouve ainsi à 25° C :

$$i_{mA} = 0,0205 \frac{\Delta p}{t_{min}}$$

L'appareillage décrit permet de mesurer des intensités de diffusion d'hydrogène très faibles, jusqu'à 0,05 mA environ.

2. Préparation d'un état de surface défini et reproductible.

Les résultats exposés au cours des chapitres précédants ont été obtenus par décharge cathodique sur des surfaces de fer polies électrolytiquement. Ces conditions ont donné des résultats reproductibles, mais l'état de surface est-il bien défini ? Que devient-il au cours du traitement cathodique ? Des oxydes demeurent-ils présents ? Pour répondre à ces questions, on a réalisé à la surface des disques de fer, non pas des oxydations contrôlées, mais des sulfurations. En effet, le soufre a souvent un comportement voisin de celui de l'oxygène et l'utilisation de son isotope radio-actif permet de mesurer beaucoup plus facilement qu'avec un isotope de l'oxygène les quantités fixées à la surface du métal.

Des disques d'acier extra-doux de 18 mm de diamètre et de 0,6 mm d'épaisseur, polis électrolytiquement, sont recuits à 800° C dans de l'hydrogène très pur ne contenant que trois à cinq parties par million en volume d'oxygène, et environ une partie de vapeur d'eau. Après refroidissement, les pastilles sont transférées, toujours sous hydrogène, dans un dispositif de mesure des potentiels de contact. La mesure est effectuée par rapport à une électrode de référence de tantale ou d'acier au Cr : 18 ; Ni : 10 dont les surfaces sont particulièrement stables, comme on a pu le montrer en mesurant leur potentiel de contact par rapport à un filament de tungstène avec la méthode de la diode saturée (57). Après recuit, le potentiel de contact par rapport au tantale est compris entre — 800 et — 1 000 mV. Il ne remonte ensuite que très lentement. Nous avons pu montrer que dans ces conditions, il n'y a pas d'oxyde, ni même d'oxygène adsorbé chimiquement sur la surface métallique (58). Celle-ci est alors transférée, toujours sous hydrogène, dans un four qui la maintient à une température choisie entre 50 et 200° C. Elle ferme une petite chambre au fond de laquelle sont

déposés quelques cristaux de soufre orthorhombique marqués au radio-soufre. En réglant la température de ces cristaux entre 45 et 75° C, on peut réaliser des pressions de soufre très faibles (59) : 28 à 750 10^{-6} mm de mercure, mais suffisantes pour réaliser des fixations de soufre allant jusqu'à la sulfuration. Cette fixation dépend d'une manière considérable de l'orientation cristalline, étant maximale pour l'orientation (111). Suivant les conditions, la loi de croissance du sulfure est linéaire ou logarithmique. Si la surface est exposée ensuite à l'air, on constate que le soufre demeure fixé et n'est pas déplacé par l'oxygène. Comme d'autre part, nous avons pu montrer que la présence d'oxygène sur la surface métallique empêche la fixation ultérieure de soufre (60), on peut penser inversement, qu'en fixant d'abord du soufre, il n'y a pas non plus de sites restés disponibles pour la fixation d'oxygène.

Les disques sulfurés sont ensuite immergés dans une solution diluée d'acide sulfurique : le sulfure est attaqué et disparaît. L'activité de la surface diminue très rapidement mais on constate que, malgré des lavages répétés avec de nouvelles quantités d'acide, elle tend vers une limite non nulle correspondant à environ 2 10^{15} atomes de soufre par centimètre carré de surface et indépendante de la quantité de sulfure primitivement formée. Cette quantité pourrait constituer une couche monoatomique si la surface possède un facteur de rugosité de 2 à 3. Ces atomes solidement fixés sur la surface ne pourraient-ils être adsorbés chimiquement ?

Nous avons précisé ce point avec L. PLESSY (61) en éliminant le sulfure non plus par attaque acide mal définie, mais par réduction électrochimique. Malheureusement, cette étude ne peut être menée sur le fer, car on ne peut réduire son sulfure avant d'atteindre le potentiel de dégagement de l'hydrogène. Nous avons donc travaillé avec le cuivre dont le sulfure est plus facilement réductible.

Les sulfurations ont été réalisées à 100° C sur des surfaces préalablement polies électrolytiquement et recuites dans l'hydrogène pur, avec une tension de vapeur de soufre de 47 10^{-6} mm de mercure. Nous avons pu ainsi montrer qu'il demeure à la surface du métal, quand le sulfure a été entièrement réduit, une quantité très sensiblement constante de soufre **adsorbé chimiquement** formant moins d'une couche monoatomique. Le soufre adsorbé chimiquement n'est réductible qu'à des potentiels très négatifs pour lesquels il y a dégagement d'hydrogène, mais la réduction est incomplète ; il demeure une quantité de soufre adsorbé chimiquement, déterminée complètement par le potentiel. On sait que la chaleur de fixation des atomes de soufre chimisorbés décroît quand le taux de recouvrement de la surface croît. Après des réductions successives à des potentiels de plus en plus négatifs, il ne doit demeurer sur la surface que des atomes de soufre d'énergie d'adsorption de plus en plus grande. Le potentiel de réduction fixe donc, non seulement le nombre d'atomes demeurés adsorbés, mais encore leur état énergétique. Ceci doit être vrai, aussi bien avec les atomes d'oxygène que ceux de soufre. On peut donc affirmer que, pendant le traitement cathodique à potentiel très négatif, il ne reste sur la surface ni oxyde, ni sulfure, mais seulement des atomes de soufre ou d'oxygène adsorbés chimiquement dont le nombre et l'état énergétique sont imposés par le potentiel cathodique. Du point de vue chimique au moins, l'état de la surface est donc déterminé.

Nous avons vérifié ces résultats avec le fer en opérant de la manière suivante : un disque d'acier extra-doux, après recuit dans l'hydrogène pur et vérification de la qualité de la surface par mesure du potentiel de contact, est placé dans la cellule de fixation du soufre. Il est ensuite mis en place dans le dispositif de mesure de la diffusion de l'hydrogène (fig. 22) et soumis à un courant cathodique pendant plusieurs heures, en présence de NaCl 0,01 M additionné de H₂S. On note l'activité laissée sur la surface en fonction du potentiel le plus négatif atteint. Le tableau III montre que la quantité de soufre demeurée adsorbée est bien imposée par le potentiel.

Ces résultats suggèrent donc de préparer les surfaces métalliques de la manière suivante : après polissage électrolytique destiné à réduire les défauts microgéométriques, l'échantillon métallique sera recuit dans l'hydrogène pur, puis soumis à une sulfuration, ou même simplement à une oxydation à l'air à température ambiante. Avant de commencer les mesures de diffusion, on fera un traitement

TABLEAU III.

CONDITIONS DE SULFURATION			NOMBRE ATOMES/cm ² AVANT RÉDUCTION	POTENTIEL DE RÉDUCTION E. C. S. (mV)	NOMBRE ATOMES/cm ² APRÈS RÉDUCTION
pression de soufre (mm Hg)	température de fixation (° C)	durée (h)			
47 · 10 ⁻⁶ —	170	1	10,4 · 10 ¹⁵	—1 570	1,2 · 10 ¹⁵
	120	1	4,6 —	—1 580	0,4 —
	120	1	3,2 —	—1 590	0,17 —
	120	1	3,1 —	—1 630	0,09 —

de réduction à — 1 630 mV (20 mA/cm²). L'expérience a montré qu'un traitement de quinze minutes est suffisant. Comme l'eau désaérée utilisée contient encore 0,01 à 0,02 mg d'oxygène par litre, on peut craindre que pendant les mesures aux potentiels les moins négatifs un peu d'oxygène ne s'adsorbe chimiquement. Pour réduire cet effet le plus possible, on effectue un nouveau traitement de trois minutes à — 1 630 mV avant chaque nouvelle mesure à intensité donnée.

3. Résultats.

Relation entre la quantité d'hydrogène diffusée et l'hydrogène total dégagé.

On a tracé sur la figure 24 les premiers résultats obtenus avec la méthode qui vient d'être décrite. L'épaisseur utile du diaphragme cathodique est de 40 μ . La surface cathodique après recuit dans

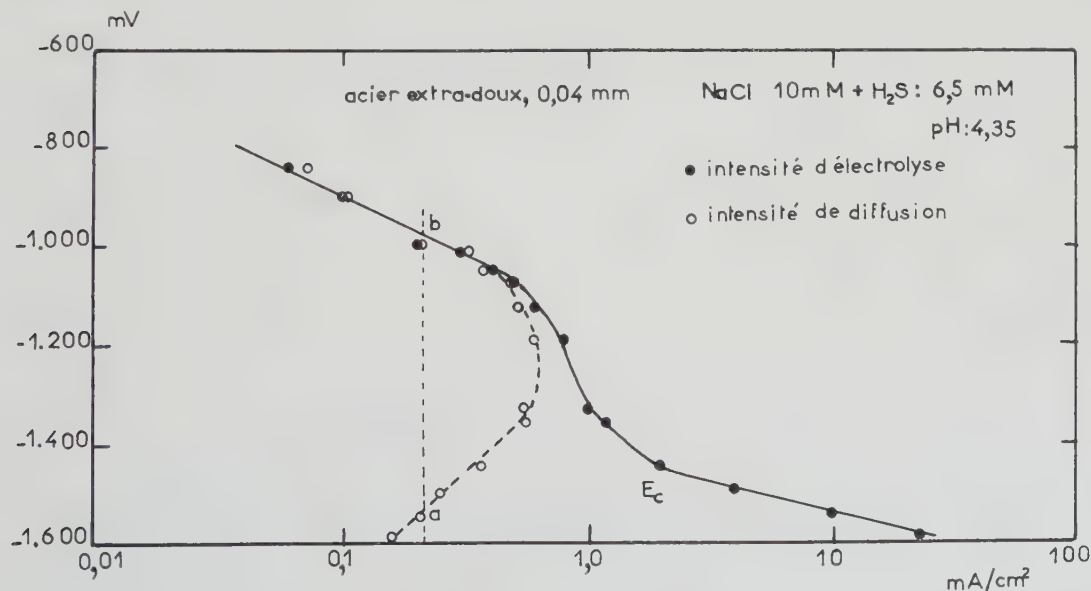


FIG. 24. — Comparaison de l'intensité de diffusion de l'hydrogène avec l'intensité d'électrolyse en fonction du potentiel d'électrode.

l'hydrogène a été recouverte d'une couche d'oxyde formée à température ambiante et résultant d'une exposition passagère à l'air avant montage dans la cellule de mesure. L'électrolyte est de l'eau bidistillée contenant 10 mM de NaCl additionnés de 6,5 mM de H_2S . Le pH de la solution est 4,35.

Les points pleins indiquent le potentiel de la cathode, donné par rapport à une électrode au calomel à chlorure de potassium saturé, en fonction du logarithme de la densité de courant. On retrouve les deux droites raccordées par le domaine de transition du potentiel. Comme dans les essais avec éprouvettes de traction, on note dans le domaine de transition une instabilité très nette du potentiel qui suggère que l'on passe d'un mécanisme de décharge à un autre. Les points creux représentent la vitesse de diffusion de l'hydrogène en fonction du potentiel exprimée comme une intensité. On voit que pour les conditions de décharge correspondant à la droite supérieure l'hydrogène diffuse dans sa totalité. Mais il n'en diffuse plus qu'une fraction quand on atteint les conditions représentées par la droite de Tafel inférieure. On voit que la vitesse de diffusion devient de plus en plus faible lorsque l'intensité d'électrolyse croît. Au-delà du potentiel critique, E_c , le logarithme de l'intensité de diffusion devient une fonction linéaire du potentiel.

Fragilité du fer et pénétration de l'hydrogène.

La diffusion de l'hydrogène diminue aux potentiels plus négatifs que E_c ; on comprend que la fragilité du métal doit disparaître. Cependant, on voit sur la figure, qu'au potentiel critique, l'intensité de diffusion est loin d'être nulle. Il existe deux potentiels, l'un situé sur la droite supérieure, l'autre sur la droite inférieure où la quantité d'hydrogène qui diffuse est la même (droite verticale ab); il n'y a pourtant fragilité qu'aux potentiels supérieurs, comme on l'a vu dans le chapitre précédent. **La fragilité n'est donc pas liée seulement à la vitesse de diffusion ou de pénétration de l'hydrogène dans le métal.** Avec du fer spectroscopiquement pur, on trouve une intensité de diffusion comparable à celle que l'on obtient avec l'acier extra-doux (fig. 26). Sur la figure 25 on a comparé les vitesses de diffusion de l'hydrogène à travers un monocristal d'orien-

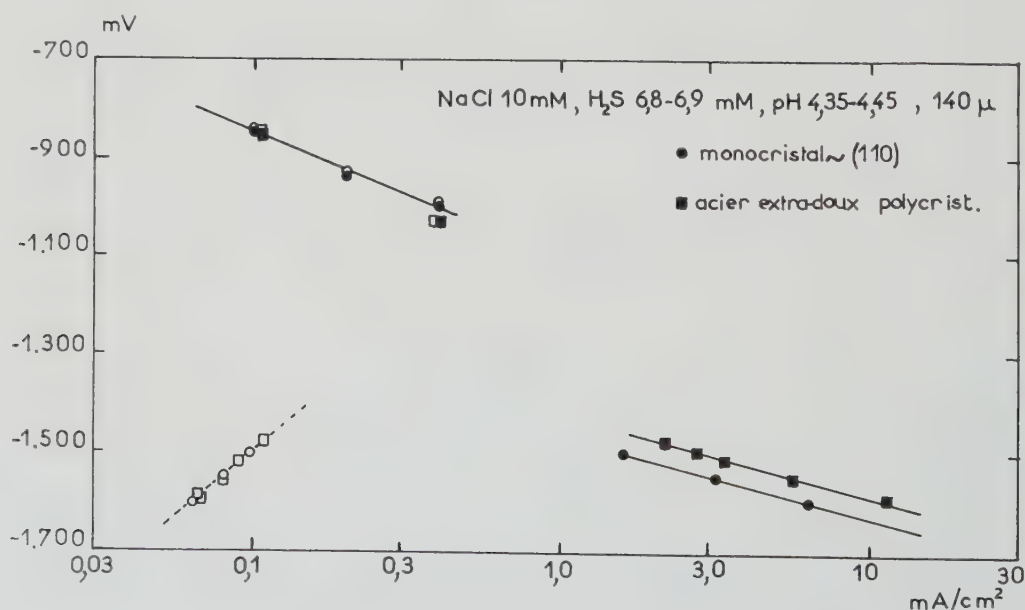


FIG. 25. — Comparaison des intensités de diffusion de l'hydrogène à travers un monocristal d'orientation voisine de (110) et un échantillon d'acier extra-doux polycristallin, de même épaisseur.

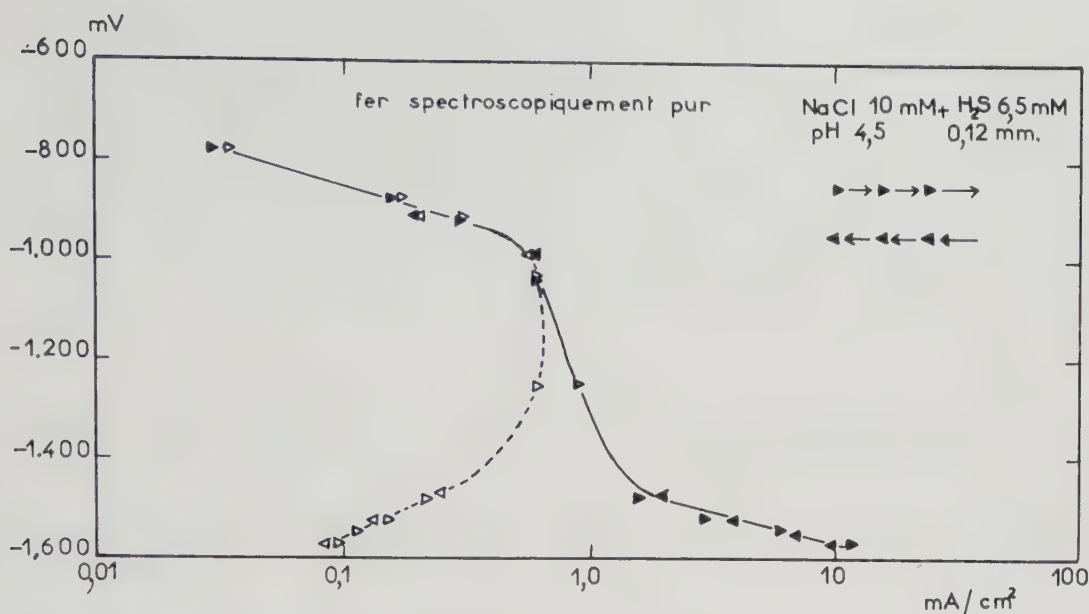


FIG. 26. — L'intensité de diffusion de l'hydrogène est indépendante de l'ordre de succession des mesures.

tation voisine de (110) et un diaphragme d'acier extra-doux de même épaisseur ; on voit qu'elles sont égales à même potentiel. La vitesse de diffusion est donc indépendante de la grosseur du grain. Ceci exclut encore l'hypothèse d'une pénétration de l'hydrogène exclusivement par les joints de grains. On ne peut donc pas dire que l'hydrogène pénètre moins dans un fer plus pur comme l'a supposé BESNARD (39), ou dans des cristaux plus gros, suivant DUFLOT (38). On doit seulement constater que le fait qu'il y ait moins de soufflures sur le fer de haute pureté et moins d'hydrogène occlus, ou un chargement plus faible avec des grains plus gros, n'est pas lié à une moindre pénétration de l'hydrogène. Nous verrons que le facteur qui commande la fragilité serait plutôt la **concentration** en protons dans le métal.

Réversibilité du phénomène de diffusion.

Avant de poursuivre l'étude de la diffusion de l'hydrogène, il faut s'assurer de la réversibilité du phénomène et vérifier que la diminution de l'intensité de diffusion observée dans le domaine inférieur n'est pas due simplement à une contamination de la surface par des impuretés déchargées cathodiquement. PLUSQUELLEC (62) a ainsi remarqué qu'avec des électrolytes de pureté insuffisantes, les résultats de chargement cathodique du fer peuvent devenir erratiques. Nous avons aussi rencontré ces difficultés en chargeant des éprouvettes de traction pendant cinq heures à 30° C dans une solution de H_2SO_4 0,2 M faite à partir d'eau bidistillée. Sous une densité de 0,4 mA/cm², l'allongement tombe à 9 %. Avec un autre essai et une densité de 2 A/cm² l'allongement retrouve une valeur normale : 34,4 %. L'absence de fragilité pourrait faire croire que l'on a dépassé une densité critique de pénétration de l'hydrogène. On recommence l'expérience en faisant d'abord un chargement sous 2 A/cm² ; il est suivi aussitôt d'un second chargement sous 0,4 mA/cm². L'allongement reste égal à 34 % alors que le second traitement aurait dû conduire à la fragilité. On a vérifié que cette anomalie était due au fait suivant : une petite région de l'éprouvette, isolée de l'action du courant et donc non protégée cathodiquement, s'était trouvée attaquée par la solution acide. Du fer s'était

redéposé en petits cristaux à partir de la solution. L'hydrogène se dégageait préférentiellement à leur surface, faisant ainsi disparaître les conditions de fragilisation.

On a donc soumis des disques amincis au chargement cathodique dans NaCl 10 mM additionné de H_2S . Après traitement de réduction à $-1,630$ mV, on passe de nouveau sur la droite de Tafel supérieure et l'on vérifie que tout l'hydrogène déchargé diffuse à travers le métal. On se place ensuite à forte intensité sur la droite inférieure pendant plusieurs heures, de manière à provoquer une contamination éventuelle de la surface. On revient enfin à la première intensité du domaine supérieur et on mesure de nouveau la vitesse de diffusion de l'hydrogène. On voit sur le tableau IV que le maintien prolongé dans le domaine inférieur est sans action sur la diffusion de l'hydrogène.

TABLEAU IV.

NATURE DU DIAPHRAGME MÉTALLIQUE	ÉPAIS- SEUR (μ)	pH	H_2S (mM)	CONDITIONS D'ÉLECTROLYSE				
				Domaine inférieur			Domaine supérieur seconde mesure	
				mA/cm ²	potentiel (mV)	durée (h)	i (mA) appliqué	i (mA) diffusé
Acier extra-doux	100	4,45	7,0	8,0	$-1,470$	2	0,060	0,060
Fer spectroscopiquement pur	40	5,0	7,5	8,16	$-1,480$	4	0,086	0,085
Fer spectroscopiquement pur	60	4,9	5,0	8,0	$-1,475$	3	0,050	0,050

On peut encore s'assurer de la réversibilité de la diffusion en traçant une courbe de polarisation d'abord à intensité croissante, puis en sens inverse (fig. 26). On voit que le phénomène est réversible aussi bien dans le domaine supérieur où tout l'hydrogène diffuse, que dans le domaine inférieur où il n'en pénètre plus qu'une fraction. L'étude de la diffusion peut donc être poursuivie.

Influence de la concentration en hydrogène sulfuré.

On a montré dans le chapitre III (fig. 21), que les positions des droites supérieures et inférieures sont indépendantes de la concentration en H_2S , mais que le domaine de transition se déplace vers les fortes densités quand la concentration en hydrogène sulfuré croît. On retrouve encore les mêmes résultats (fig. 27). L'étude de la diffusion nous montre en outre, que pour des potentiels inférieurs au potentiel critique, l'intensité de diffusion dépend de la concentration en H_2S : elle est plus grande quand la concentration est plus élevée. H_2S intervient donc encore sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène, au-delà du potentiel critique. On ne pouvait s'en apercevoir dans les expériences de fragilisation du fer.

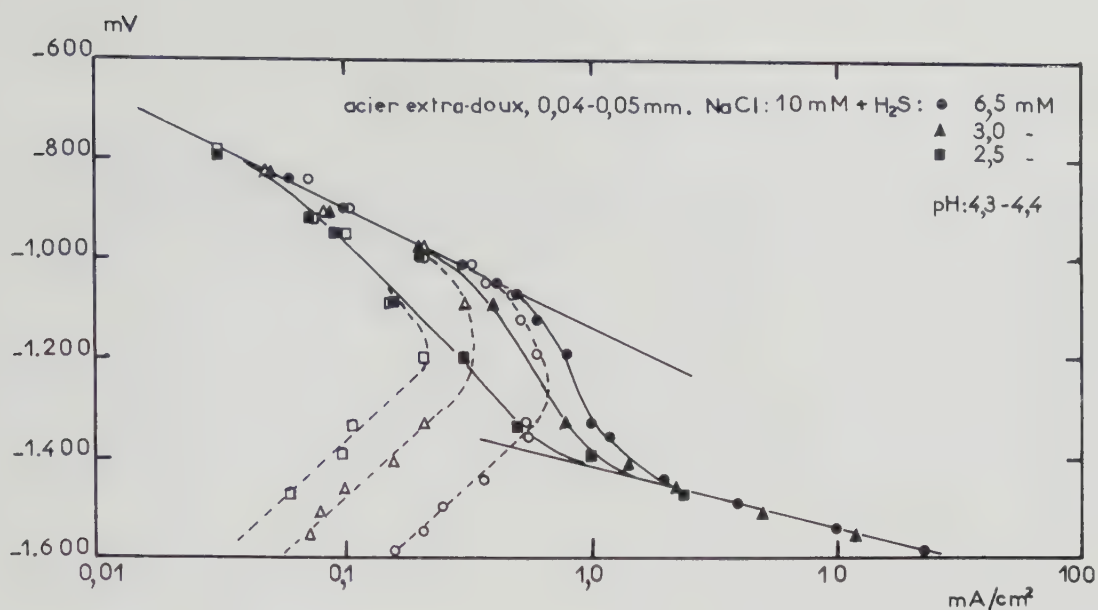


FIG. 27. Influence de la concentration en H₂S sur l'intensité de diffusion de l'hydrogène.

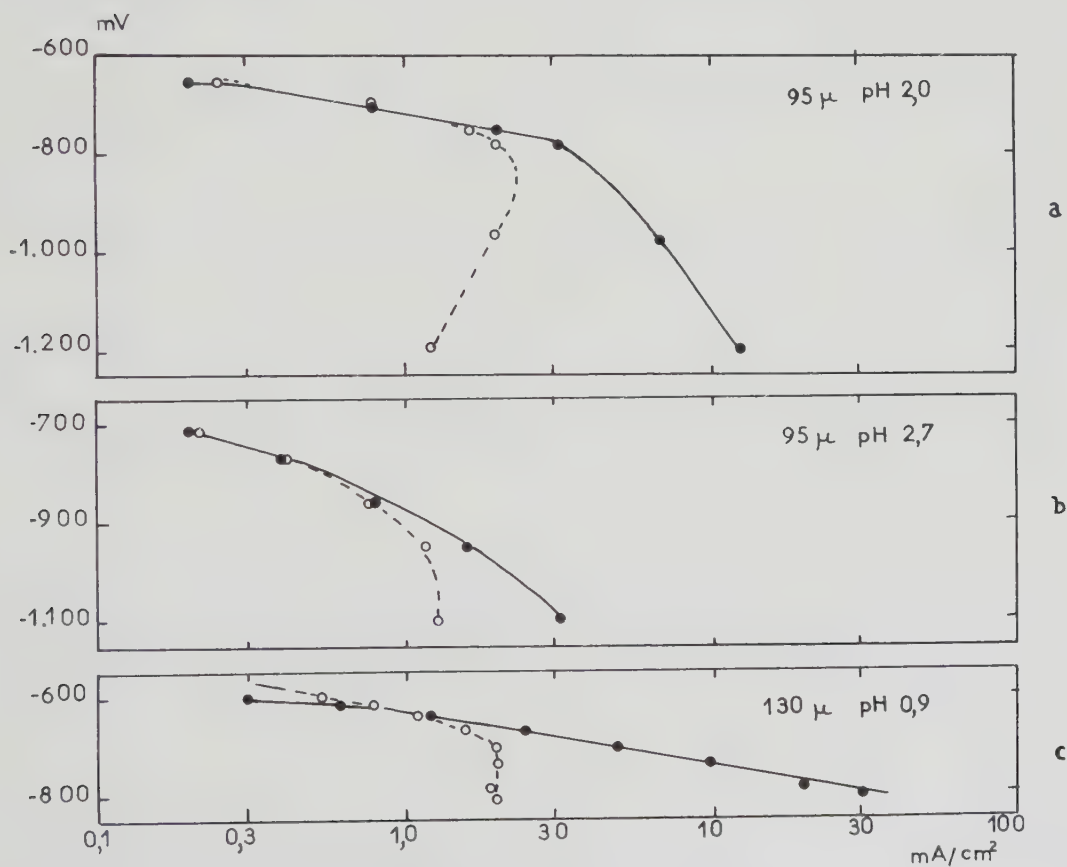


FIG. 28. — Courbes de polarisation et de diffusion de l'hydrogène à différents pH en solutions d'acide chlorhydrique contenant 7 mM de H₂S.

Influence de la composition de la solution.

Le phénomène de disparition de la fragilité avait été observé (chap. I) non seulement en présence de solutions de NaCl 10 mM de pH 4,3-4,5, mais encore en milieu plus acide en l'absence de chlorure de sodium. Il était donc nécessaire de voir si la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans ces milieux arrivait aussi à décroître quand le potentiel devenait de plus en plus négatif.

Nous avons ainsi étudié la diffusion de l'hydrogène à travers un diaphragme de 95 μ d'épaisseur soumis à l'électrolyse dans une solution d'acide chlorhydrique de pH 2,0, additionnée de 7 mM d'hydrogène sulfuré. On peut voir sur la figure 28 *a* que dans le domaine de la droite de Tafel supérieure, la totalité de l'hydrogène diffuse puis, l'intensité croissant, on entre dans un domaine de transition caractérisé encore par l'instabilité du potentiel et le changement de pente de la courbe de surtension. En même temps on voit l'intensité de diffusion commencer à décroître. On n'a pas pu atteindre la droite de Tafel inférieure, l'appareillage ne permettant pas de réaliser des intensités suffisantes. On a cependant retrouvé le fait essentiel : la décroissance de l'intensité de diffusion qui, jointe au moindre empoisonnement de la surface, explique la disparition de la fragilité observée à ce pH à partir d'une densité de courant suffisante. Les résultats donnés figure 28 *b* relatifs à un diaphragme de même épaisseur soumis à l'électrolyse en présence de HCl contenant 7 mM de H₂S, au pH 2,7, conduisent à la même conclusion. Les mesures n'ont pu être menées que jusqu'à 3 mA/cm². Au-delà l'erreur sur la surtension devient trop élevée avec une solution aussi diluée (fig. 18). Cependant on a pu vérifier en faisant croître l'intensité d'électrolyse, sans mesure du potentiel, que l'intensité de diffusion décroît encore.

Avec une solution d'acide chlorhydrique de pH 0,9 contenant 7 mM de H₂S et un diaphragme d'épaisseur 130 μ , on commence à atteindre le maximum de vitesse de diffusion (fig. 28 *c*). Il n'est pas dépassé encore pour une densité de courant de 200 mA/cm². Pour ces concentrations relativement élevées, on ne peut donc plus atteindre que très difficilement le domaine de non-fragilité. On retrouve donc le fait bien connu, qu'en milieu non dilué, le degré de fragilité est pratiquement indépendant de l'intensité de chargement cathodique dès que celle-ci est assez élevée. Ceci montre encore l'intérêt qu'il y avait à utiliser des solutions diluées pour trouver des conditions expérimentales simples.

Enfin, nous avons cherché à voir si la concentration de NaCl avait un effet important. On a comparé sur la figure 29 les résultats trouvés au cours d'électrolyses faites en présence de 7 mM de H₂S dissoutes dans des solutions de NaCl à 10 et 50 mM. L'accroissement de la concentration en NaCl a pour effet de relever la droite de Tafel inférieure et de diminuer légèrement l'intensité de diffusion correspondant à ce domaine. L'effet est tout à fait nul sur la droite de Tafel supérieure.

Influence de l'épaisseur du diaphragme.

La figure 30 montre l'effet de l'épaisseur du diaphragme sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène. Dans le domaine supérieur, tout l'hydrogène déchargé diffuse pour des épaisseurs de 12 à 235 μ . Pour les potentiels inférieurs au potentiel critique, l'intensité de diffusion, à potentiel égal, est d'autant plus grande que le diaphragme est plus mince. La question se pose alors de savoir quelle serait l'intensité de diffusion pour une épaisseur nulle.

Existence d'une intensité limite de diffusion à épaisseur de diaphragme nulle.

On voit sur la figure 30 que pour un diaphragme d'épaisseur très mince : 12 μ , l'intensité de diffusion est toujours beaucoup plus faible que l'intensité d'électrolyse dans le domaine inférieur. Elle décroît même quand celle-ci croît. L'intensité limite à épaisseur nulle pourra être obtenue par extrapolation. A cette fin, on a relevé sur la courbe de la figure 30 les intensités de diffusion pour

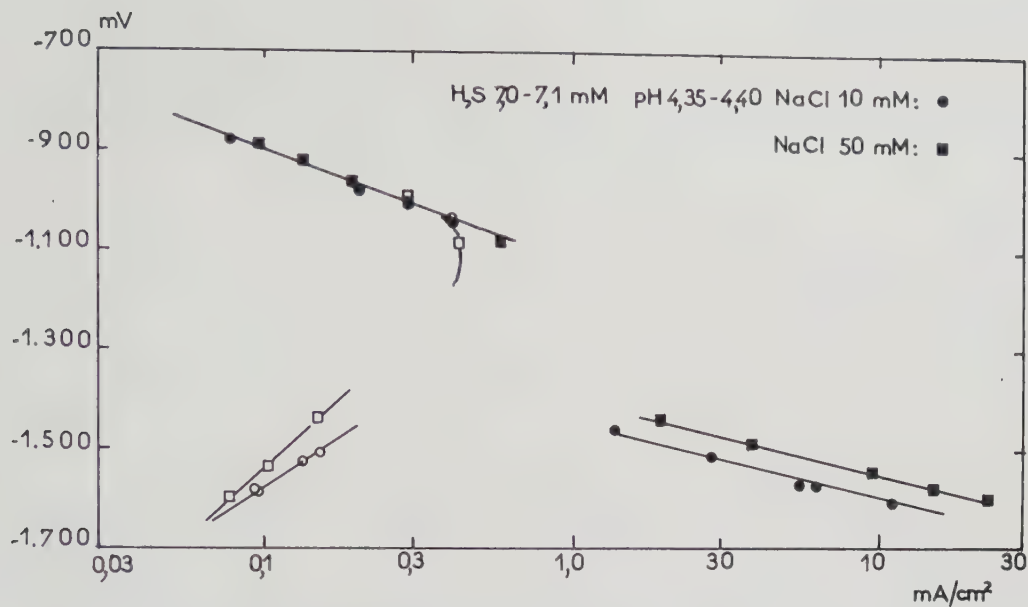


FIG. 29. — Influence de la concentration en NaCl sur la position des droites de Tafel et l'intensité de diffusion de l'hydrogène.

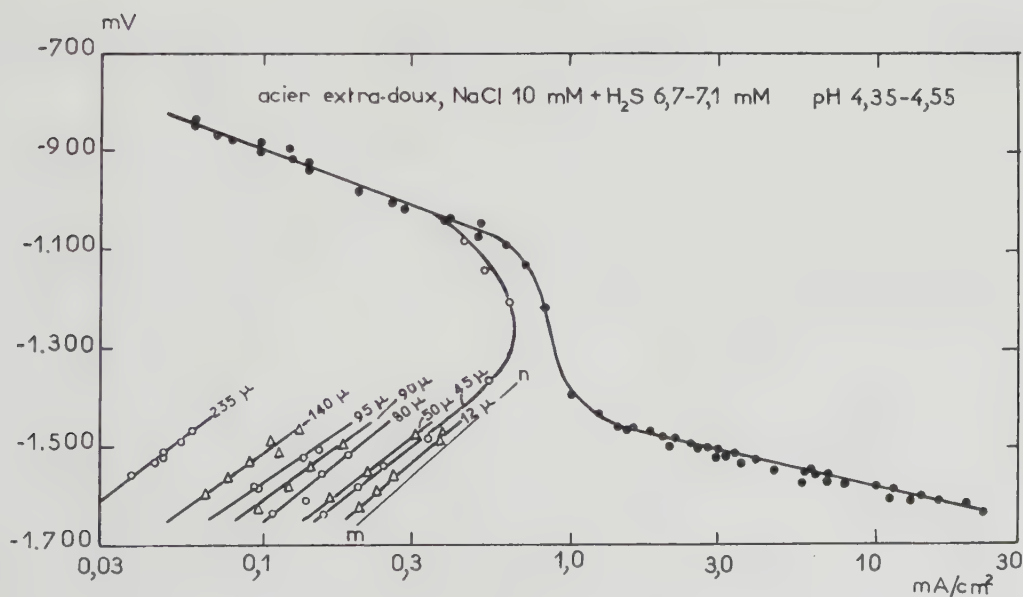


FIG. 30. — Influence de l'épaisseur du diaphragme sur l'intensité de diffusion de l'hydrogène.

chaque épaisseur étudiée aux potentiels de $-1\,450$, $-1\,500$, et $-1\,600$ mV. Leurs valeurs sont données dans le tableau V:

TABLEAU V.

ÉPAISSEUR (μ) POTENTIEL (mV)	INTENSITÉ DE DIFFUSION (mA/cm ²)							
	235	140	95	90	80	50	45	12
$-1\,450$	0,065	0,14	0,19	0,22	0,25	0,35	0,38	0,43
$-1\,500$	0,051	0,11	0,15	0,175	0,205	0,28	0,30	0,34
$-1\,600$	0,031	0,065	0,09	0,106	0,13	0,17	0,19	0,225

Ces valeurs de l'intensité sont portées en fonction de l'épaisseur du diaphragme (fig. 31) ; on voit que l'extrapolation à épaisseur nulle est tout à fait légitime, sans qu'il soit nécessaire de rechercher une loi d'extrapolation. Même si les intensités limites trouvées : 0,48 mA à $-1\,450$ mV ; 0,39 à $-1\,500$ et 0,25 à $-1\,600$, sont entachées d'une erreur importante, on voit qu'il est impossible qu'elles soient égales aux intensités d'électrolyse : 1,3 ; 2,0 et 12 mA/cm² correspondant à ces potentiels. La valeur limite de l'intensité de diffusion est donnée par le segment *mn* (fig. 30).

Il faut maintenant rechercher la signification de cette intensité limite, différente de l'intensité d'électrolyse. La diffusion observée à travers les diaphragmes est réglée par le jeu de trois phénomènes différents :

1) Une désorption de l'hydrogène sur la face du diaphragme exposée au vide. La vitesse de désorption (encore exprimée comme une intensité fictive) dépend de la concentration superficielle, C_1 , de

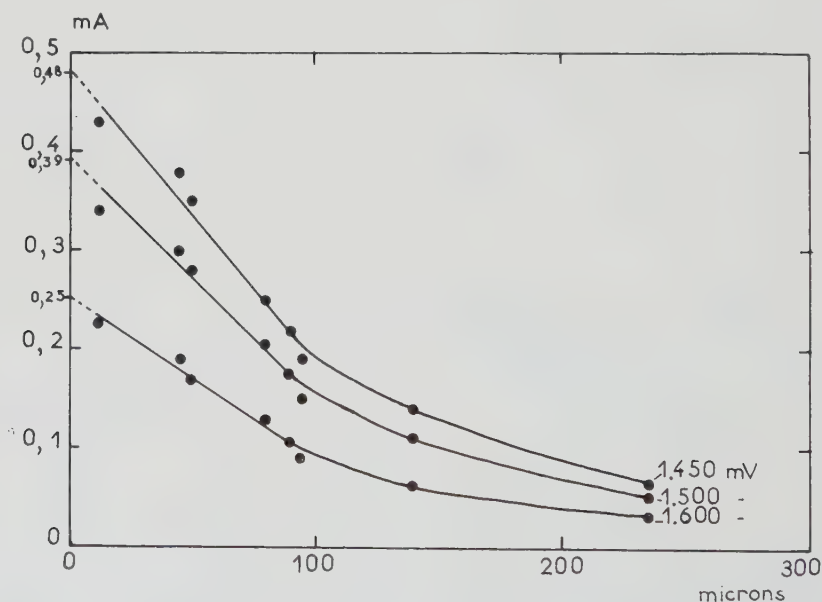


FIG. 31. — Variation de l'intensité de diffusion avec l'épaisseur du diaphragme à différents potentiels. Valeurs extrapolées pour une épaisseur nulle.

l'hydrogène sur cette face et l'on a : $v_d = i_d = K_d f(C_1)$, i_d étant une fonction croissante de C_1 et K_d une constante ;

2) Diffusion de l'hydrogène dans le métal par suite d'une concentration d'hydrogène, C_2 , sur la face cathodique, supérieure à C_1 ;

3) Recombinaison de l'hydrogène sur la cathode amenant à l'équilibre une concentration d'hydrogène égale à C_2 et telle que $v_r = i_r = K_r f'(C_2)$, i_r étant aussi une fonction croissante de C_2 . La constante de vitesse K_r peut être une fonction du potentiel.

Quand l'épaisseur du diaphragme est devenue nulle, il demeure les deux faces d'un feuillet sur lesquelles les réactions de désorption sous vide et de décharge cathodique continuent à s'effectuer, mais la diffusion n'intervient plus. On a donc : $C_1 = C_2 = C$ ce qui donne $i_{d_{lim}} = K_d f(C)$ et $i_r = K_r f'(C)$.

En résumé, l'intensité limite de diffusion est très inférieure à l'intensité d'électrolyse. Elle décroît quand l'intensité d'électrolyse croît. Elle est limitée d'une part par la pénétration de l'hydrogène à partir de la face cathodique et d'autre part par la réaction de désorption sur la face exposée au vide.

Cette intensité limite nous servira par la suite à évaluer l'intensité partielle d'un mécanisme particulier de décharge de l'hydrogène dont nous allons montrer maintenant l'existence.

4. Mise en évidence de deux mécanismes de décharge différents.

La décroissance de $i_{d_{lim}}$ quand le potentiel devient plus négatif, au-delà de E_c , peut être expliquée facilement en adoptant l'hypothèse d'une pénétration de l'hydrogène résultant d'une difficulté de recombinaison en présence de H_2S . On vient de constater que l'intensité limite de diffusion traversant le feuillet, décroît quand le potentiel devient plus négatif. Comme dans la relation $i_{d_{lim}} = K_d f(C)$, K_d est constant, il faut admettre que C décroît. Le terme $f'(C)$ dans la relation $i_r = K_r f'(C)$ décroît donc aussi. L'intensité de recombinaison est égale à l'intensité d'électrolyse i diminuée de l'intensité de diffusion limite. On a donc : $i - i_{d_{lim}} = K_r f'(C)$. Quand le potentiel devient plus négatif $i - i_{d_{lim}}$ croît (fig. 30). Puisque $f'(C)$ décroît, il faut donc que K_r croisse assez, pour que l'égalité soit conservée, c'est-à-dire que l'empoisonnement de la surface diminue.

Il semble donc ainsi possible d'expliquer les résultats expérimentaux en admettant que l'empoisonnement de la réaction de recombinaison de l'hydrogène moléculaire décroît quand le potentiel devient plus négatif. On peut l'admettre d'autant plus facilement que l'on sait que la fragilité du fer par pénétration d'hydrogène disparaît au-delà du potentiel critique E_c (chap. III, paragr. 4). De même, tandis qu'en-deçà de E_c , l'intensité de diffusion est indépendante de l'épaisseur du diaphragme on trouve qu'elle en dépend de nouveau au-delà de E_c (fig. 30). L'empoisonnement a donc certainement diminué.

Étude de la recombinaison superficielle à la cathode de l'hydrogène moléculaire en fonction du potentiel.

Il importe donc de rechercher expérimentalement si K_r devient effectivement plus grand quand le potentiel devient plus négatif. Pour accéder à la connaissance des variations possibles de K_r on utilise la méthode suivante : on commence par accumuler de l'hydrogène dans un diaphragme épais puis on mesure sa vitesse de disparition à différents potentiels d'électrolyse, plus négatifs que E_c . Si K_r devient plus grand, à potentiel plus négatif, la vitesse de disparition de l'hydrogène accumulé devra croître.

Pour faire ces mesures on place dans la cellule de la figure 22 un diaphragme d'acier extra-doux d'épaisseur assez grande : 0,59 mm. Il fonctionne comme cathode dans une solution de NaCl 50 mM contenant 7,2 mM de H_2S (pH 4,4). On mesure suivant la méthode habituelle, potentiel, intensité

pendant la seconde où l'équilibre est plus près d'être obtenu. De l'hydrogène en excès diffuse donc côté vide ;

2) Le volume diffusé pendant la première période est nettement inférieur à celui obtenu quand on s'est placé au point A_1 . Cependant, dans les deux cas, l'excès d'hydrogène était le même. Ceci montre qu'une fraction plus grande de l'excès d'hydrogène s'est recombinée sur la face cathodique. La réaction de recombinaison est donc devenue plus facile ; K_r est plus grand. On trouve les mêmes résultats pour une teneur en hydrogène sulfuré de 13,8 mM (fig. 33 *b*). Ceci confirme un résultat déjà obtenu : l'empoisonnement est plus faible au-delà du potentiel critique E_c .

En continuant à admettre que la difficulté de recombinaison soit à l'origine de la pénétration de l'hydrogène, on doit trouver qu'en passant d'un potentiel M à un potentiel plus négatif N , K_r croît encore puisque l'intensité diffusée diminue quoique l'intensité d'électrolyse croisse (fig. 32).

On se place donc encore au point B_1 (pour 7,2 mM de H_2S) puis, l'équilibre retrouvé, on passe brusquement au point N (28,0 mA/cm², — 1 640 mV) plus négatif que M et on recommence les mesures de diffusion. Comme les intensités m_1 et n_1 sont voisines de A_1 , l'excès d'hydrogène dans les deux cas est sensiblement le même. Durant la seconde période où l'équilibre est à peu près obtenu, on voit que la vitesse de diffusion n_1 est maintenant plus faible que m_1 (fig. 32 et 33). Si cet effet est vraiment dû à une valeur de K_r plus élevée encore, l'excès initial d'hydrogène accumulé dans le métal va se recombiner plus rapidement sur la face cathodique et la vitesse de désorption côté vide va diminuer. Mais on constate en réalité sur les figures 33 *a* et 33 *b*, que durant la première période où disparaît l'excès d'hydrogène, les deux courbes de désorption sont pratiquement confondues.

Nous allons montrer qu'elles seraient encore plus différenciées dans la première période que dans la seconde si K_r était plus grand en N qu'en M . Reprenons l'expression de l'intensité de recombinaison $i_r = K_r f'(C_2)$, C_2 étant la concentration sur la face cathodique. Puisque l'intensité diffusée en N est plus faible qu'en M , c'est que la concentration en hydrogène sur la face cathodique est plus faible en N qu'en M ; on a donc : $C_{2N} < C_{2M}$. Malgré cela, on voit sur la figure 32 que i_{rN} est supérieur à i_{rM} et l'on retrouve ce résultat sur les figures 33 *a* et 33 *b* où l'on constate que pendant la deuxième période il diffuse nettement moins d'hydrogène en N qu'en M , c'est-à-dire que la recombinaison est plus facile. **K_r doit donc croître encore de M à N .** Ainsi quoique C_{2N} soit inférieur à C_{2M} , i_{rN} est supérieur à i_{rM} . Au moment où débute la première période, la concentration superficielle en hydrogène sur la face cathodique est égale à C_{2B_1} , c'est-à-dire plus élevée que C_{2N} ou C_{2M} . Puisque la recombinaison de l'hydrogène est déjà plus rapide en N qu'en M quoique la concentration y soit moindre, la recombinaison de l'excès d'hydrogène, qui est associé à une concentration C_{2B_1} supérieure à C_{2N} devrait donc être encore plus rapide, comme le montre la relation : $i_r = K_r f'(C)$ ou $f'(C)$ est une fonction croissante de C . Les courbes de la première période devraient donc être encore plus différenciées que celles de la seconde. Or il n'en est rien. Puisqu'elles sont pratiquement confondues, il faut admettre que **K_r ne croît pas** ou tout au moins qu'il ne croît pas assez pour expliquer l'augmentation de la vitesse de recombinaison de i_{rM} à i_{rN} . L'examen des courbes de la figure 33 *b*, relatives à une concentration de 13,8 mM de H_2S conduit au même résultat.

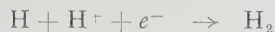
Remarque :

Pour que cette contradiction essentielle apparaisse indubitablement, il fallait comparer les mesures de pression faites à la jauge de MacLeod dans le même domaine de sensibilité et de précision, à la fois pour la période d'élimination de l'excès d'hydrogène et celle d'équilibre. C'est pourquoi la première période de désorption est suivie d'un pompage de cinq minutes évacuant l'hydrogène déjà accumulé. La seconde période débute alors exactement dans les mêmes conditions de mesure que la première.

Ces expériences montrent donc que K_r n'a pas la même valeur lorsqu'il s'agit de la recombinaison de l'excès d'hydrogène ou de la recombinaison de l'hydrogène qui se décharge. Or, dans l'hypothèse

généralement adoptée d'une pénétration de l'hydrogène résultant d'une difficulté de recombinaison, il s'agit dans les deux cas du même phénomène et K_r ne peut avoir à la fois, dans les mêmes conditions deux valeurs différentes. Cette hypothèse est donc fausse. Il faut admettre que **recombinaison et pénétration de l'hydrogène sont deux phénomènes différents**.

Il reste encore à montrer que l'apparition d'un mécanisme de **désorption électrochimique** ne peut rendre compte des faits observés. Suivant ce processus un atome d'hydrogène adsorbé réagit avec un ion H^+ de la solution et un électron provenant de la cathode pour former une molécule d'hydrogène :



Les expériences de BAGOTSKAYA (63) qui mettent en évidence l'action d'un apport supplémentaire d'hydrogène diffusé sur la surtension d'une électrode de fer au contact de soude, peuvent s'expliquer par un tel mécanisme. Mais dans notre cas, en adoptant cette hypothèse, on trouverait encore que la désorption de l'excès d'hydrogène devrait être plus rapide en N qu'en M durant la première période de diffusion puisque dans la seconde, la désorption est plus rapide en N qu'en M malgré une plus faible concentration en hydrogène. Cette dernière hypothèse ne peut donc pas non plus être retenue.

Nous avons donc montré, par voie entièrement expérimentale, qu'au-delà de E_c la pénétration de l'hydrogène est indépendante d'une difficulté de recombinaison de l'hydrogène moléculaire parce qu'il s'agit de deux phénomènes différents. Il faut donc admettre que durant le processus de décharge, **l'hydrogène doit être d'abord introduit dans le métal**.

L'hydrogène introduit dans l'étape initiale doit donc ensuite diffuser ou se recombiner superficiellement indépendamment du processus de pénétration. Mais tout l'hydrogène correspondant à l'intensité d'électrolyse est-il d'abord introduit dans le métal ? S'il en était ainsi la concentration en hydrogène dans le fer devrait croître avec l'intensité d'électrolyse, puisque nous avons vu que la vitesse de recombinaison ne devient pas de plus en plus rapide quand le potentiel devient plus négatif, c'est-à-dire quand l'intensité d'électrolyse croît. L'intensité de diffusion $i_d = K_d f(C_1)$ devrait donc croître également. Or elle décroît, c'est donc que C_1 et C_2 décroissent aussi. La quantité d'hydrogène introduite dans le métal décroît donc quand le potentiel devient plus négatif. Il en résulte que le reste de l'hydrogène qui est déchargé, doit se dégager sans être d'abord introduit dans le métal. Cette conséquence impose donc l'existence de **deux mécanismes différents de décharge de l'hydrogène** :

- l'un introduit l'hydrogène dans le métal, avant tout dégagement (mécanisme I) ;
- l'autre ne provoque aucune pénétration d'hydrogène (mécanisme II).

Intensités partielles des deux mécanismes de décharge.

L'existence de ces deux mécanismes est donc prouvée au-delà de E_c . Que se passe-t-il en-deçà de E_c ? Dans le domaine de la droite de Tafel supérieure tout l'hydrogène diffuse indépendamment de l'épaisseur du diaphragme (de 12 à 235 μ). Il est donc entièrement introduit dans le métal et ne se recombine pas superficiellement par la suite, à cause de l'empoisonnement provoqué par H_2S . La droite de Tafel supérieure représente donc le mécanisme I seul. La vitesse de réaction de ce mécanisme dans cette région est donc égale à l'intensité d'électrolyse : $i_1 = i$.

Il faut maintenant essayer de trouver l'intensité partielle du mécanisme I au-delà de E_c . Quand l'épaisseur du diaphragme tend vers zéro, il reste, à la limite, un feuillet sur lequel la vitesse de recombinaison, sur la face cathodique, de l'hydrogène introduit dans le métal est : $i_r = K_r f'(C)$ et la vitesse de désorption côté vide est : $i_{d_{lim}} = K_d f(C)$. i_1 étant l'intensité partielle du mécanisme I, on a : $i_1 = i_r + i_{d_{lim}}$. Pour évaluer i_1 il faudrait connaître i_r , mais ceci ne semble pas possible puisque, au-delà de E_c , le mécanisme I est accompagné du mécanisme II. Nous pouvons donc seule-

pendant la seconde où l'équilibre est plus près d'être obtenu. De l'hydrogène en excès diffuse donc côté vide ;

2) Le volume diffusé pendant la première période est nettement inférieur à celui obtenu quand on s'est placé au point A_1 . Cependant, dans les deux cas, l'excès d'hydrogène était le même. Ceci montre qu'une fraction plus grande de l'excès d'hydrogène s'est recombinée sur la face cathodique. La réaction de recombinaison est donc devenue plus facile ; K_r est plus grand. On trouve les mêmes résultats pour une teneur en hydrogène sulfuré de 13,8 mM (fig. 33 *b*). Ceci confirme un résultat déjà obtenu : l'empoisonnement est plus faible au-delà du potentiel critique E_c .

En continuant à admettre que la difficulté de recombinaison soit à l'origine de la pénétration de l'hydrogène, on doit trouver qu'en passant d'un potentiel M à un potentiel plus négatif N , K_r croît encore puisque l'intensité diffusée diminue quoique l'intensité d'électrolyse croisse (fig. 32).

On se place donc encore au point B_1 (pour 7,2 mM de H_2S) puis, l'équilibre retrouvé, on passe brusquement au point N (28,0 mA/cm², — 1 640 mV) plus négatif que M et on recommence les mesures de diffusion. Comme les intensités m_1 et n_1 sont voisines de A_1 , l'excès d'hydrogène dans les deux cas est sensiblement le même. Durant la seconde période où l'équilibre est à peu près obtenu, on voit que la vitesse de diffusion n_1 est maintenant plus faible que m_1 (fig. 32 et 33). Si cet effet est vraiment dû à une valeur de K_r plus élevée encore, l'excès initial d'hydrogène accumulé dans le métal va se recombiner plus rapidement sur la face cathodique et la vitesse de désorption côté vide va diminuer. Mais on constate en réalité sur les figures 33 *a* et 33 *b*, que durant la première période où disparaît l'excès d'hydrogène, les deux courbes de désorption sont pratiquement confondues.

Nous allons montrer qu'elles seraient encore plus différenciées dans la première période que dans la seconde si K_r était plus grand en N qu'en M . Reprenons l'expression de l'intensité de recombinaison $i_r = K_r f'(C_2)$, C_2 étant la concentration sur la face cathodique. Puisque l'intensité diffusée en N est plus faible qu'en M , c'est que la concentration en hydrogène sur la face cathodique est plus faible en N qu'en M ; on a donc : $C_{2N} < C_{2M}$. Malgré cela, on voit sur la figure 32 que i_{rN} est supérieur à i_{rM} et l'on retrouve ce résultat sur les figures 33 *a* et 33 *b* où l'on constate que pendant la deuxième période il diffuse nettement moins d'hydrogène en N qu'en M , c'est-à-dire que la recombinaison est plus facile. **K_r doit donc croître encore de M à N .** Ainsi quoique C_{2N} soit inférieur à C_{2M} , i_{rN} est supérieur à i_{rM} . Au moment où débute la première période, la concentration superficielle en hydrogène sur la face cathodique est égale à C_{2B1} , c'est-à-dire plus élevée que C_{2N} ou C_{2M} . Puisque la recombinaison de l'hydrogène est déjà plus rapide en N qu'en M quoique la concentration y soit moindre, la recombinaison de l'excès d'hydrogène, qui est associé à une concentration C_{2B1} supérieure à C_{2N} devrait donc être encore plus rapide, comme le montre la relation : $i_r = K_r f'(C)$ ou $f'(C)$ est une fonction croissante de C . Les courbes de la première période devraient donc être encore plus différenciées que celles de la seconde. Or il n'en est rien. Puisqu'elles sont pratiquement confondues, il faut admettre que **K_r ne croît pas** ou tout au moins qu'il ne croît pas assez pour expliquer l'augmentation de la vitesse de recombinaison de i_{rM} à i_{rN} . L'examen des courbes de la figure 33 *b*, relatives à une concentration de 13,8 mM de H_2S conduit au même résultat.

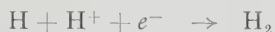
Remarque :

Pour que cette contradiction essentielle apparaisse indubitablement, il fallait comparer les mesures de pression faites à la jauge de MacLeod dans le même domaine de sensibilité et de précision, à la fois pour la période d'élimination de l'excès d'hydrogène et celle d'équilibre. C'est pourquoi la première période de désorption est suivie d'un pompage de cinq minutes évacuant l'hydrogène déjà accumulé. La seconde période débute alors exactement dans les mêmes conditions de mesure que la première.

Ces expériences montrent donc que K_r n'a pas la même valeur lorsqu'il s'agit de la recombinaison de l'excès d'hydrogène ou de la recombinaison de l'hydrogène qui se décharge. Or, dans l'hypothèse

généralement adoptée d'une pénétration de l'hydrogène résultant d'une difficulté de recombinaison, il s'agit dans les deux cas du même phénomène et K_r ne peut avoir à la fois, dans les mêmes conditions deux valeurs différentes. Cette hypothèse est donc fautive. Il faut admettre que **recombinaison et pénétration de l'hydrogène sont deux phénomènes différents**.

Il reste encore à montrer que l'apparition d'un mécanisme de **désorption électrochimique** ne peut rendre compte des faits observés. Suivant ce processus un atome d'hydrogène adsorbé réagit avec un ion H^+ de la solution et un électron provenant de la cathode pour former une molécule d'hydrogène :



Les expériences de BAGOTSKAYA (63) qui mettent en évidence l'action d'un apport supplémentaire d'hydrogène diffusé sur la surtension d'une électrode de fer au contact de soude, peuvent s'expliquer par un tel mécanisme. Mais dans notre cas, en adoptant cette hypothèse, on trouverait encore que la désorption de l'excès d'hydrogène devrait être plus rapide en N qu'en M durant la première période de diffusion puisque dans la seconde, la désorption est plus rapide en N qu'en M malgré une plus faible concentration en hydrogène. Cette dernière hypothèse ne peut donc pas non plus être retenue.

Nous avons donc montré, par voie entièrement expérimentale, qu'au-delà de E_c la pénétration de l'hydrogène est indépendante d'une difficulté de recombinaison de l'hydrogène moléculaire parce qu'il s'agit de deux phénomènes différents. Il faut donc admettre que durant le processus de décharge, **l'hydrogène doit être d'abord introduit dans le métal**.

L'hydrogène introduit dans l'étape initiale doit donc ensuite diffuser ou se recombiner superficiellement indépendamment du processus de pénétration. Mais tout l'hydrogène correspondant à l'intensité d'électrolyse est-il d'abord introduit dans le métal ? S'il en était ainsi la concentration en hydrogène dans le fer devrait croître avec l'intensité d'électrolyse, puisque nous avons vu que la vitesse de recombinaison ne devient pas de plus en plus rapide quand le potentiel devient plus négatif, c'est-à-dire quand l'intensité d'électrolyse croît. L'intensité de diffusion $i_d = K_d f(C_1)$ devrait donc croître également. Or elle décroît, c'est donc que C_1 et C_2 décroissent aussi. La quantité d'hydrogène introduite dans le métal décroît donc quand le potentiel devient plus négatif. Il en résulte que le reste de l'hydrogène qui est déchargé, doit se dégager sans être d'abord introduit dans le métal. Cette conséquence impose donc l'existence de **deux mécanismes différents de décharge de l'hydrogène** :

- l'un introduit l'hydrogène dans le métal, avant tout dégagement (mécanisme I) ;
- l'autre ne provoque aucune pénétration d'hydrogène (mécanisme II).

Intensités partielles des deux mécanismes de décharge.

L'existence de ces deux mécanismes est donc prouvée au-delà de E_c . Que se passe-t-il en-deçà de E_c ? Dans le domaine de la droite de Tafel supérieure tout l'hydrogène diffuse indépendamment de l'épaisseur du diaphragme (de 12 à 235 μ). Il est donc entièrement introduit dans le métal et ne se recombine pas superficiellement par la suite, à cause de l'empoisonnement provoqué par H_2S . La droite de Tafel supérieure représente donc le mécanisme I seul. La vitesse de réaction de ce mécanisme dans cette région est donc égale à l'intensité d'électrolyse : $i_1 = i$.

Il faut maintenant essayer de trouver l'intensité partielle du mécanisme I au-delà de E_c . Quand l'épaisseur du diaphragme tend vers zéro, il reste, à la limite, un feuillet sur lequel la vitesse de recombinaison, sur la face cathodique, de l'hydrogène introduit dans le métal est : $i_r = K_r f'(C)$ et la vitesse de désorption côté vide est : $i_{d_{lim}} = K_d f(C)$. i_1 étant l'intensité partielle du mécanisme I, on a : $i_1 = i_r + i_{d_{lim}}$. Pour évaluer i_1 il faudrait connaître i_r , mais ceci ne semble pas possible puisque, au-delà de E_c , le mécanisme I est accompagné du mécanisme II. Nous pouvons donc seule-

ment dire que i_1 est supérieur à i_{dlim} , mais aussi inférieur à i . De plus, comme $f(C)$ et $f'(C)$ sont des fonctions croissantes de C , i_1 varie comme i_{dlim} , donc diminue quand le potentiel devient plus négatif.

Nous allons supposer que i_1 est égal à i_{dlim} (ceci est vrai si $K_d \gg K_r$). Nous pourrions ainsi calculer deux intensités partielles. En examinant le résultat obtenu, nous verrons, qu'en première approximation, il est légitime de prendre la valeur i_{dlim} pour valeur de l'intensité partielle i_1 . Avec l'hypothèse $i_{dlim} = i_1$, il est facile de construire les courbes de polarisation propres de chacun des deux mécanismes : figure 34. Ainsi au potentiel $-1\,450$ mV, l'intensité d'électrolyse (point c) est $1,47$ mA ; la contribution du premier mécanisme (point a) est : $0,48$ mA ; l'intensité du mécanisme II est donc : $1,47 - 0,48 = 0,99$ mA (point b). En recommençant le calcul pour différents potentiels on peut

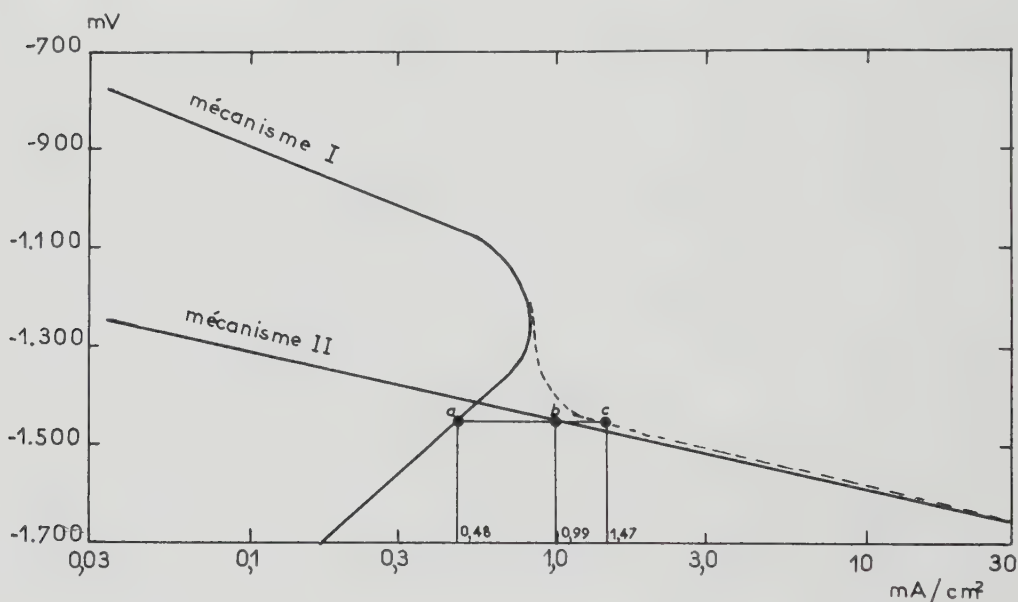


FIG. 34. — Courbes de polarisation des deux processus de décharge de l'hydrogène sur le fer en solution de NaCl 10 mM contenant 7 mM de H_2S .

tracer la courbe de polarisation propre du second mécanisme au-delà de E_c . Elle se révèle être une droite, pratiquement confondue avec la droite de Tafel inférieure pour les fortes intensités. On peut raisonnablement l'extrapoler vers les plus faibles densités d'électrolyse. Aux potentiels peu négatifs, l'intensité du mécanisme II devient, comme on le voit sur la figure 34 beaucoup plus faible que l'intensité d'électrolyse. On peut donc bien dire que la droite de Tafel supérieure correspond pratiquement au mécanisme I seul.

Enfin dans le domaine de transition rapide du potentiel, on constate que la somme $i_1 + i_{II}$ des intensités partielles mesurées sur la région extrapolée de la droite donnant i_{dlim} en fonction du potentiel et de la région extrapolée de la droite de polarisation du mécanisme II, donne sensiblement l'intensité totale d'électrolyse. Cette vérification est assez peu précise puisque dans ce domaine le potentiel est instable. Elle montre, cependant, qu'en prenant i_{dlim} pour valeur de i_1 , l'erreur n'est pas très grande. De toute manière, comme i_1 varie comme i_{dlim} , la courbe proposée pour représenter le mécanisme I donne au moins certainement l'allure de la courbe de polarisation réelle de ce mécanisme.

Rôle de l'hydrogène sulfuré dans le mécanisme I.

L'intensité de diffusion à épaisseur donnée et à potentiel donné, au-delà de E_c , croît quand la teneur en H_2S augmente (fig. 27). Le mécanisme I dépend donc de la présence de H_2S . Nous essaierons par la suite de préciser ce rapport. La droite de Tafel inférieure ne dépend pas, nous l'avons vu, de la concentration ou de la présence de H_2S . Comme cette droite représente pratiquement le mécanisme II, on peut admettre que ce dernier ne fait pas intervenir l'hydrogène sulfuré.

En résumé, l'étude de l'intensité limite de diffusion de l'hydrogène à épaisseur de diaphragme nulle et l'étude de sa recombinaison à l'état moléculaire lorsqu'il se trouve en excès dans le fer, a permis de montrer que la décharge de l'hydrogène, à partir d'une solution diluée de NaCl contenant H_2S en milieu peu acide, se produit suivant deux mécanismes distincts. Le premier, seul, dépend de la concentration et de la présence de H_2S et assure la pénétration de l'hydrogène dans le fer. On a pu aussi donner l'allure des courbes de polarisation de ces deux mécanismes.

5. Conclusion.

La mesure de la pénétration de l'hydrogène a été réalisée par diffusion à travers des membranes de fer dont une face est exposée à la solution, l'autre au vide, ce qui permet la désorption et la mesure de l'hydrogène diffusé.

Les états de surface cathodique utilisés sont définis et reproductibles. On a montré, en effet, que par électrolyse préalable, à potentiel assez négatif, il ne demeure pas d'oxyde sur la surface mais seulement des atomes d'oxygène adsorbés chimiquement dont la quantité et l'état énergétique sont imposés.

Aussi bien avec de l'acier extra-doux, que du fer spectroscopiquement pur ou un monocristal, on trouve que l'intensité de diffusion de l'hydrogène est égale à l'intensité d'électrolyse, dans le domaine de la droite de Tafel supérieure. Il s'agit de solutions de NaCl 10 mM additionnées de H_2S 7 mM au pH 4,3-4,5. Quand on va vers les potentiels plus négatifs, l'intensité de diffusion passe par un maximum, puis décroît.

Il y a donc deux valeurs du potentiel pour lesquelles la vitesse de diffusion de l'hydrogène est la même. Cependant seule, celle située au-dessus du potentiel critique E_c correspond à la fragilité du métal. La fragilité par chargement cathodique n'est donc pas due seulement à la diffusion de l'hydrogène dans le métal.

Le domaine de transition de la droite de Tafel supérieure vers la droite inférieure se déplace vers les fortes densités quand la teneur en hydrogène sulfuré croît. Au-delà du potentiel critique, la diffusion de l'hydrogène est d'autant plus intense que la concentration en hydrogène sulfuré est plus élevée.

L'intensité de diffusion de l'hydrogène est encore égale à l'intensité d'électrolyse dans le domaine de la droite de Tafel supérieure pour des solutions contenant 7 mM de H_2S mais plus riches en chlorure de sodium (50 mM). Il en est de même avec des solutions d'acide chlorhydrique sans NaCl aux pH 2,7 ; 2,0 ; 0,9. Quand le potentiel devient plus négatif on observe encore le maximum de vitesse de diffusion ; mais en pH 0,9 sa décroissance n'est pas encore obtenue pour une densité de courant de 200 mA/cm². On s'explique ainsi que les chargements cathodiques en solution non diluée n'aient jamais révélé l'existence d'une densité critique de non-pénétration de l'hydrogène.

Enfin, nous avons montré, d'une manière entièrement expérimentale que la décharge de l'hydrogène sur le fer, à partir d'une solution acide diluée de NaCl, en présence d'hydrogène sulfuré, se produit suivant deux mécanismes différents et successifs : le mécanisme I, à faible surtension et lié à la présence de H_2S , introduit l'hydrogène dans le métal. Son importance finit par décroître aux potentiels les plus négatifs. Il est alors remplacé par le mécanisme II, indépendant de la concentration en H_2S et ne provoquant aucune pénétration de l'hydrogène.

Il faut maintenant chercher à établir la nature de la relation existant entre ce mécanisme I et la présence de H_2S . A cet effet, on étudie dans le chapitre suivant, l'adsorption des ions HS^- sur le fer. A l'aide des résultats obtenus, nous essaierons de comprendre, dans le chapitre VI, à quel processus correspond le mécanisme I de décharge de l'hydrogène.

V. ADSORPTION DES IONS HS^- A LA SURFACE DU FER EN FONCTION DU POTENTIEL D'ÉLECTRODE

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'existence d'un mécanisme de décharge cathodique lié à la présence de H_2S . La contribution de ce mécanisme au courant total d'électrolyse finit par décroître quand le potentiel devient de plus en plus négatif. Il y a donc lieu de penser que ce mécanisme particulier est en relation directe avec l'adsorption des ions HS^- sur l'électrode. Pour tenter de mettre en évidence ce rapport, il est nécessaire d'étudier l'adsorption de ces ions en fonction du potentiel.

Après avoir examiné les différentes méthodes qui permettent de faire des mesures d'adsorption d'ions, nous décrirons celle que nous avons utilisée. Enfin, nous indiquerons les résultats obtenus dans les conditions d'électrolyse, qui ont permis, dans le chapitre précédent, d'établir l'existence des deux mécanismes de décharge différents et successifs.

1. Méthodes de mesure de l'adsorption.

Afin de pouvoir comparer les résultats d'adsorption à ceux obtenus précédemment, il faudra utiliser les mêmes échantillons métalliques préparés de la même manière. Les surfaces d'adsorption seront donc extrêmement petites : $0,5 \text{ cm}^2$. D'une manière générale, l'adsorption pourrait être révélée, soit directement par mesure de la quantité de H_2S fixée, soit indirectement par mesure de la variation de concentration de l'électrolyte en hydrogène sulfuré.

Cette dernière méthode ne peut être utilisée dans notre cas. En effet, le nombre d'ions HS^- fixés sera sans doute au plus égal à une couche monoatomique, soit quelque $2 \cdot 10^{15}$ ions par centimètre carré de surface réelle, si l'on suppose qu'un ion HS^- peut se fixer sur chaque atome de fer superficiel d'un échantillon polycristallin. D'autre part, pour qu'il y ait diffusion d'hydrogène, la concentration de la solution en H_2S doit être relativement élevée : de l'ordre de 7 mM , comme dans les expériences précédentes. Si le volume total de cette solution n'est que de 5 cm^3 , ce qui constitue un minimum, il contiendra environ $2 \cdot 10^{19}$ molécules de H_2S . Comme il y aura environ 10^{15} ions HS^- fixés sur les $0,5 \text{ cm}^2$ de surface cathodique, les différences de concentration observables seront inférieures à $1/10\,000$. Elles ne peuvent donc être appréciées.

On se trouve ainsi conduit à mesurer directement la quantité d'ions HS^- fixés sur la surface. La présence de ces anions ne peut guère être révélée que par l'emploi de radio-éléments, et l'utilisation du radio-soufre sera tout indiquée. Parmi les méthodes permettant d'évaluer de petites quantités d'atomes marqués déposés sur une cathode au cours de l'électrolyse, celle de JOLIOT (64) est particulièrement élégante. On mesure à travers une électrode suffisamment mince le rayonnement émis par les atomes adsorbés sur la face soumise à l'électrolyse. Le rayonnement provenant de la solution doit être faible devant celui émis par les particules adsorbées. Avec le soufre 35 émettant un rayonnement β mou, l'absorption par l'électrolyte est importante et le rayonnement parasite émis par la solution ne peut provenir que d'une épaisseur de $0,2$ à $0,3 \text{ mm}$ de liquide se trouvant au contact de la cathode. Cependant à la concentration de 7 mM , cette couche contiendra encore $0,8$ à $1,2 \cdot 10^{17}$ molécules de H_2S par centimètre carré. Le rayonnement provenant de la solution pourra donc être plusieurs dizaines de fois plus intense que celui provenant d'une couche adsorbée monoatomique. Cette méthode n'est donc pas non plus utilisable dans notre cas.

Il ne reste plus qu'une seule méthode : mettre la surface cathodique en contact avec l'électrolyte contenant l'hydrogène sulfuré marqué, puis la retirer, la laver, la sécher et effectuer des comptages. Cette méthode très simple a été utilisée, par HACKERMAN (65) par exemple, pour étudier l'adsorption des sulfates ou des chromates sur les surfaces métalliques. Mais la quantité d'ions adsorbée semblerait devoir devenir nulle après lavage et séchage de l'électrode, puisque l'adsorption des ions est fonction du potentiel et de leur concentration en solution.

En fait, l'adsorption des anions capillairement actifs, tout en dépendant du potentiel, semble être une véritable **adsorption chimique** de l'ion à la surface de l'électrode. Elle serait donc très stable. Ainsi, KOLOTYRKIN (35) montre que la désorption des ions I^- sur le plomb à partir d'une solution d'acide sulfurique 1 M, quand on passe du potentiel -260 mV à -524 mV, n'est complète qu'après une heure. SCHWABE (66) montre que les ions SO_4^{--} , CN^- , I^- , PO_4^{---} , adsorbés sur le platine, y demeurent fixés hors de la solution. Ils sont encore adsorbés, sans même subir de migration superficielle, après traitement de la surface pendant deux cents jours dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à $80^\circ C$, ou dans l'air jusqu'à $250^\circ C$. Nous verrons que les ions HS^- sont également solidement fixés à la surface du fer. La méthode d'immersion pourra donc être employée pour étudier le rôle du potentiel dans l'adsorption des ions HS^- à la surface du fer.

2. Méthode de mesure de l'adsorption par immersion.

Préparation de la solution de H_2S marqué par du radio-soufre.

L'électrolyte est encore une solution désaérée de NaCl 10 mM dans l'eau bidistillée, contenant 7 mM de H_2S et amenée au pH 4,4.

L'hydrogène sulfuré marqué est préparé par attaque de sulfure de cadmium radio-actif, contenu dans un flacon de 2 cm³ de type pénicilline. On commence par injecter à travers le bouchon, 50 cm³ de H_2S pur dans le flacon. Ce gaz est évacué dans une autre seringue. On élimine ainsi l'air qui pouvait se trouver dans le flacon. Ces seringues sont remplacées par deux autres ; l'une contient la solution d'attaque : HCl 5 M, l'autre est destinée à recevoir le gaz marqué. On a muni cette dernière d'un embout en téflon contenant un filtre à acide et supportant un petit manomètre. Le contrôle de la pression permet d'éviter toute fuite de gaz radio-actif à l'intérieur de la boîte à gants. Après attaque, on purge le flacon en faisant passer de l'hydrogène sulfuré non marqué. Ce gaz mélangé au gaz radio-actif est conservé dans la seringue. On peut ensuite, par un jeu de tubes en téflon, en délivrer des volumes connus dans une seringue de grand volume contenant l'électrolyte. Après passage du gaz radio-actif, tous les tubes sont purgés avec de l'hydrogène sulfuré non actif. Des expériences préalables ont montré que pour obtenir des activités superficielles pouvant aller jusqu'à mille impulsions par minute, il fallait une activité totale d'environ 5 mCi pour 100 cm³ d'électrolyte.

Conduite de l'électrolyse.

La cellule d'adsorption sous électrolyse est analogue à celle de la figure 22. Elle a été modifiée pour permettre de retirer rapidement le disque de fer servant de cathode. Celui-ci a été préparé comme il a été indiqué dans le chapitre précédent. Après l'avoir mis en place, on chasse l'air de la cellule par de l'azote et la solution radio-active est introduite. Elle circule ensuite à la vitesse de 3 cm³/mn et est rejetée dans un récipient agité contenant de l'acétate de plomb.

Le courant d'électrolyse est porté à la valeur de 20 mA/cm² (potentiel d'environ -1630 mV) pendant cinq minutes de manière à amener la surface dans l'état défini qui a été étudié au cours du chapitre précédent. L'intensité est ensuite réduite à la valeur désirée et l'électrolyse poursuivie pendant dix minutes. Pendant ce temps le potentiel est mesuré par la méthode de coupure déjà

décrite. Les mesures sont faites à 25° C. On est assuré d'être à l'équilibre d'adsorption quand le potentiel atteint et conserve la valeur habituelle pour l'intensité choisie. Ceci ne demande guère que quatre à cinq minutes. Ces temps d'adsorption sont beaucoup plus courts que ceux observés par KOLOTYRKIN (35), mais nos solutions sont cent fois plus diluées. Après dix minutes d'électrolyse, la solution radio-active est remplacée par une solution non-active de même concentration. Quand la cellule a été rincée sommairement, on la retourne et on sort la cathode rapidement. Celle-ci est lavée à l'eau, essorée avec du papier Joseph et séchée sous le courant d'azote qui renouvelle l'atmosphère de la boîte à gants. Ces opérations demandent environ une minute.

La cathode est retirée de la boîte à gants et son activité mesurée avec un compteur G. M. à fenêtre mince en interposant un cache de 0,33 cm² d'ouverture puisque l'électrolyse n'a intéressé qu'une région centrale de 0,5 cm².

3. Résultats.

Validité de la méthode d'immersion.

Cette méthode ne peut donner de résultats valables que si les ions adsorbés pendant l'électrolyse demeurent fixés après rinçage et séchage. Pour s'assurer de la solidité de l'adsorption, on a immergé les échantillons, après un premier comptage, dans un bain acide (une partie d'acide perchlorique pour dix parties d'acide acétique). On constate sur la figure 35, qu'après la première immersion l'activité de la surface baisse notablement, mais qu'elle **demeure constante** après les lavages suivants. Cette disparition d'une partie de l'activité doit sans doute être attribuée à la dissolution d'un peu de sulfure de fer, soluble dans le bain acide. Si elle était due au départ des ions HS⁻, l'activité ne tendrait pas vers une limite non nulle. Le sulfure de fer se forme sans doute pendant le démontage de la cellule d'électrolyse. Celle-ci étant retournée, la cathode se trouve exposée à une atmosphère d'hydrogène sulfuré sans qu'il y ait électrolyse pour la protéger cathodiquement contre la corrosion.

SCHWABE (66), qui a mesuré l'adsorption des ions HS⁻ sur le platine par la méthode d'immersion, ne s'est pas heurté à la même difficulté puisqu'avec ce métal il ne peut se former de sulfure. Cette formation de sulfure n'aurait pu être évitée qu'en mesurant l'activité de la surface cathodique sous électrolyse, mais nous avons vu que cela était impossible, le rayonnement dû à la solution étant beaucoup plus élevé que celui dû aux ions adsorbés.

Avec le fer, il est donc pratiquement impossible d'éviter la formation d'une petite quantité de sulfure de fer, mais le fait que l'activité demeure constante au cours de lavages successifs ne peut être attribuée qu'à la présence d'ions HS⁻ **préalablement fixés sur la surface métallique et non engagés sous forme de sulfure**. Ils y demeurent, parce que le potentiel du métal au cours des lavages dans le bain acide, est peu négatif. La méthode par immersion est donc utilisable, même dans le cas où l'on peut être gêné par un début de combinaison. L'activité limite, après lavages successifs, sera donc prise comme mesure du nombre d'ions HS⁻ fixés sur la surface. Cette adsorption est très stable, puisque ces ions ne sont pas désorbés en milieu acide. Il s'agit donc bien d'une adsorption chimique d'anions à la surface du métal.

Évaluation du nombre d'ions adsorbés à partir des mesures d'activité.

La relation entre activité et nombre d'ions adsorbés est déterminée par mesure de l'activité de films superficiels de sulfure de cuivre dont l'épaisseur est appréciée par réduction électrochimique. Une pastille de cuivre OFHC polycristalline est polie électrolytiquement, puis recuite dans l'hydrogène pur. On la place ensuite au centre d'une boîte de Pétri. On dispose quelques gouttes de solution

radio-active autour de la pastille. On ferme la boîte ; l'hydrogène sulfuré se répand et la réaction de sulfuration se manifeste par l'apparition de teintes d'interférence. Au bout d'une demie à une minute, l'échantillon est retiré de la boîte. On le laisse à l'air plusieurs minutes pour désorber l'hydrogène sulfuré qui n'a pas réagi, mais serait resté sur la surface. Après comptage avec le cache de $0,33 \text{ cm}^2$, la pastille est introduite dans une cellule de réduction électrochimique. On utilise la méthode mise au point par L. PLESSY (67). Après réduction, un nouveau comptage est effectué. La différence des activités est portée en fonction de l'épaisseur du film évaluée en nombre d'atomes de soufre par centimètre carré de surface apparente. On répète ces mesures et on trace la droite d'étalonnage (fig. 36). On construit une nouvelle droite pour chaque nouvelle solution préparée.

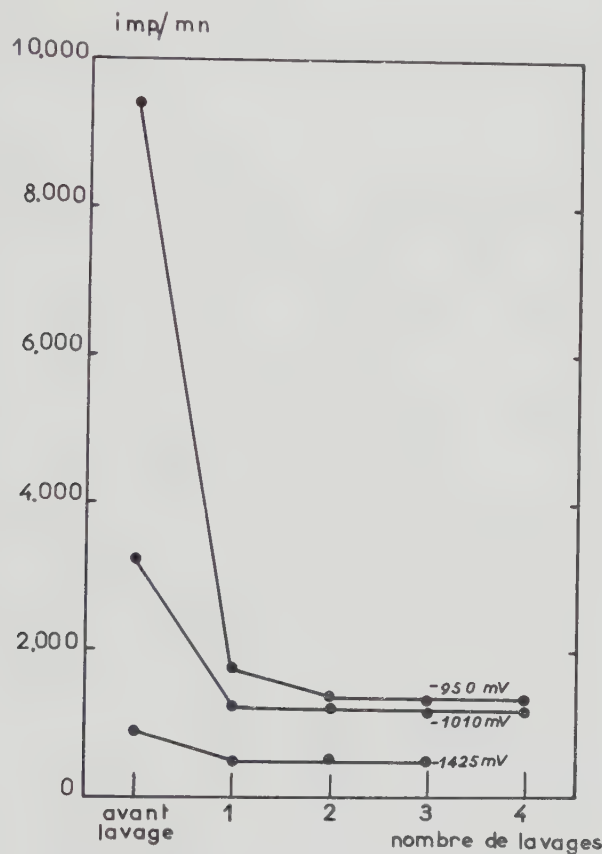


FIG. 35. — L'activité de la surface tend rapidement vers une limite malgré des lavages répétés en milieu acide.

Adsorption des ions HS^- en fonction du potentiel.

On a donc réalisé des électrolyses à différents potentiels dans les conditions qui viennent d'être décrites, avec des teneurs en H_2S de 6,7 et environ 4 mM. On a évité de faire des mesures dans le domaine de potentiels allant de -1050 à -1400 mV , puisque dans cet intervalle on observe une instabilité du potentiel liée à la disparition progressive du premier mécanisme et à l'apparition du second. Les résultats sont donnés sur la figure 37. On voit que le nombre d'ions adsorbés décroît

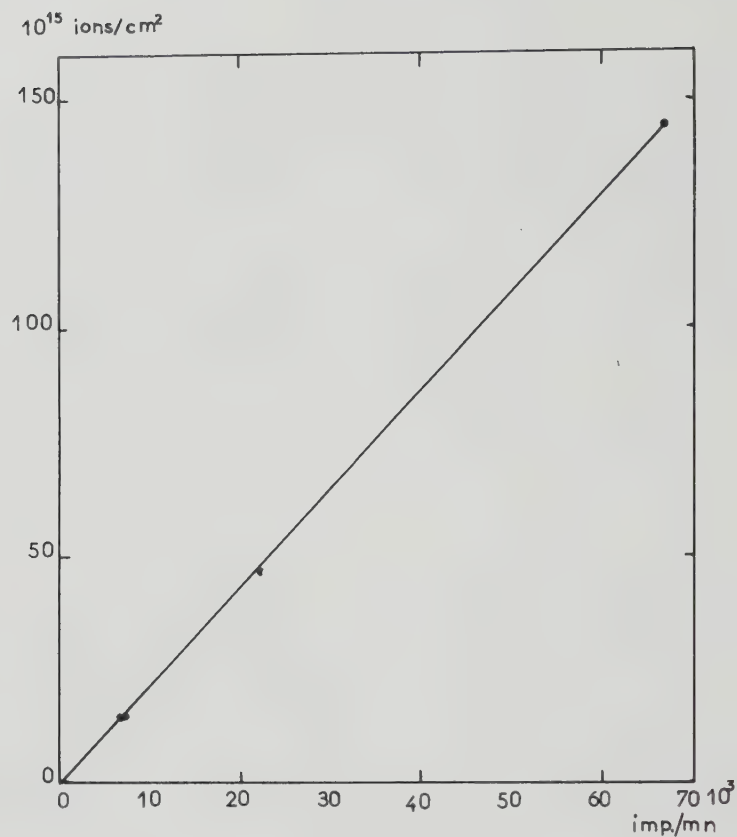


FIG. 36. — Droite d'étalonnage donnant le nombre d'ions HS^-/cm^2 en fonction du nombre d'impulsions par minute pour une surface de $0,33 \text{ cm}^2$.

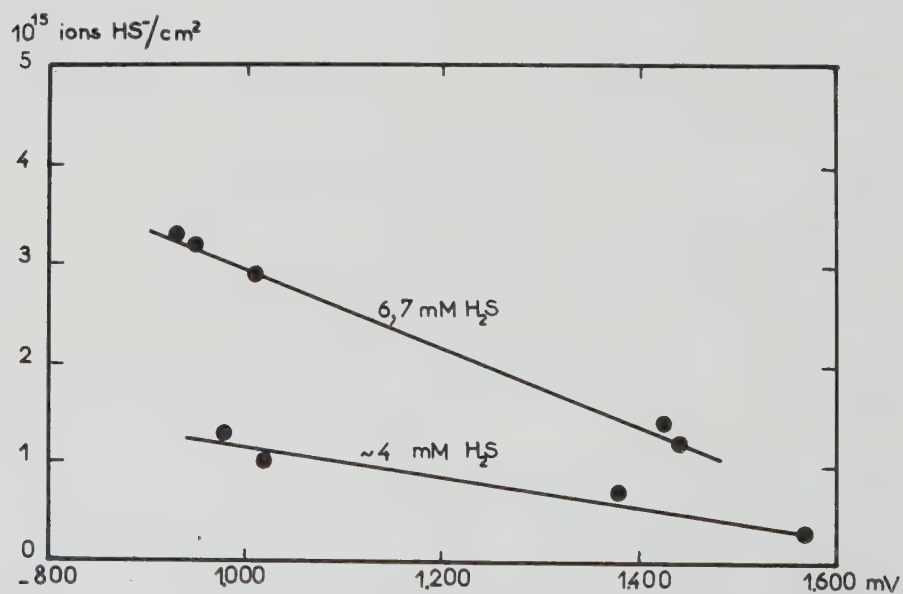


FIG. 37. — Variation du nombre d'ions HS^- adsorbés sur une cathode de fer en fonction de son potentiel.

suivant une relation apparemment linéaire quand le potentiel devient plus négatif. A potentiel égal, l'adsorption est moins forte à concentration plus faible. Ces résultats sont tout à fait semblables à ceux trouvés par KOLOTYRKIN dans l'adsorption des ions I^- sur le plomb (35) ou sur l'argent (68). On notera qu'aux potentiels les moins négatifs, le nombre d'ions adsorbés pour la concentration de 6,7 mM peut correspondre à une couche mono-atomique à peu près complète. On trouve, par exemple, que $3,3 \cdot 10^{15}$ ions sont adsorbés par centimètre carré de surface apparente au potentiel -900 mV. Le facteur de rugosité pouvant être de 1,4 à 2, ceci correspond à $1,6$ à $2,2 \cdot 10^{15}$ ions adsorbés par centimètre carré de surface réelle. Ceci représente à peu près une couche mono-atomique en supposant qu'un ion HS^- est fixé sur chaque atome de fer superficiel. On comprend, dans ces conditions, que l'empoisonnement de la réaction de recombinaison de l'hydrogène moléculaire puisse être considérable. Aux potentiels les plus négatifs, le taux de recouvrement de la surface est encore important et on s'explique ainsi que le mécanisme de décharge lié à la présence de H_2S puisse encore se manifester.

On a réalisé aussi des adsorptions sur des pastilles de fer Armco à gros grains, de façon à étudier par autoradiographie la répartition de l'adsorption des ions HS^- . L'autoradiographie de la figure 38, relative à une adsorption effectuée au potentiel de -1010 mV, — montre que l'adsorption des ions HS^- n'est pas absolument uniforme. Elle dépend parfois de l'orientation cristalline comme le montre la comparaison avec la micrographie correspondante. En revanche, l'adsorption est uniforme à la surface d'un même grain. On s'en rend mieux compte sur l'autoradiographie de la figure 39 prise sur un monocristal d'orientation voisine de (110). Les fixations d'ions régulières que l'on a obtenues sont sans doute dues à la préparation spéciale de la surface par électrolyse à forte intensité qui élimine les oxydes et une partie de l'oxygène fixé chimiquement.

On peut voir sur l'autoradiographie de la figure 38 que certains joints de grains sont plus marqués. On retrouve ainsi le résultat de SCHWABE (66) qui indique une adsorption préférentielle des anions SO_4^{2-} aux joints des grains d'une lame de nickel. Cependant ceci peut n'être qu'une apparence, car il suffit pour obtenir ce résultat qu'un joint de grain ait été légèrement attaqué pendant le polissage électrolytique et se trouve en creux par rapport à la surface moyenne sur laquelle est appliquée le film autoradiographique : le rayonnement d'une surface métallique plus grande se trouve alors concentré sur une surface d'émulsion plus faible et le noircissement y est plus intense. De même, les points noirs de l'autoradiographie de la figure 39 correspondent à de petites cavités demeurées sur le monocristal après polissage électrolytique.

4. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons donc montré que l'étude de l'adsorption des ions HS^- à la surface du fer pouvait être réalisée valablement par la méthode d'immersion, seule utilisable d'ailleurs, dans les conditions imposées.

Nous avons retrouvé, dans nos conditions, les résultats relatifs à des ions et à des métaux différents publiés par d'autres auteurs, à savoir :

— les ions HS^- sont fixés très solidement à la surface du fer, sans doute sous forme d'adsorption chimique ;

— le nombre d'ions HS^- adsorbés par unité de surface décroît quand le potentiel devient plus négatif ;

— à potentiel donné, ce nombre décroît quand la concentration de l'électrolyte en hydrogène sulfuré devient plus faible.

Enfin, nous avons mis en évidence les points suivants :

— aux potentiels les moins négatifs, la couverture de la surface par les ions adsorbés peut être pratiquement totale ; ceci explique l'effet considérable de H_2S dans l'empoisonnement de la réaction de recombinaison de l'hydrogène ;

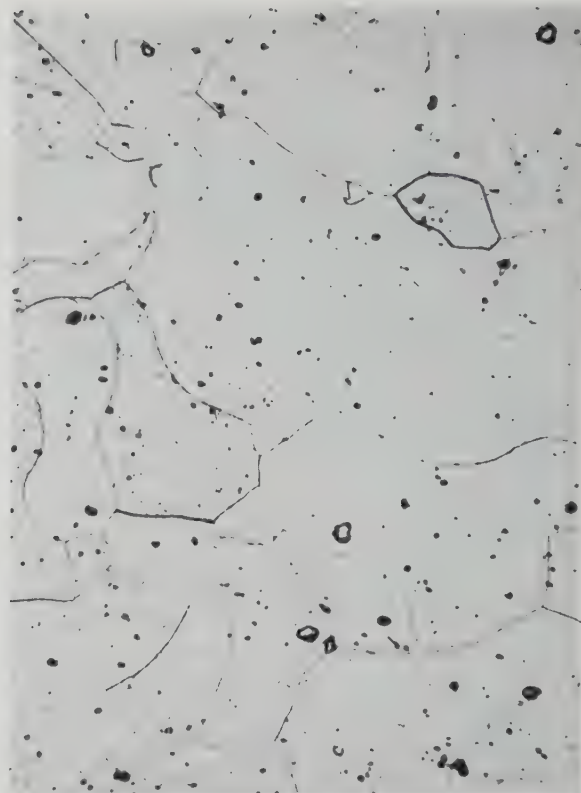
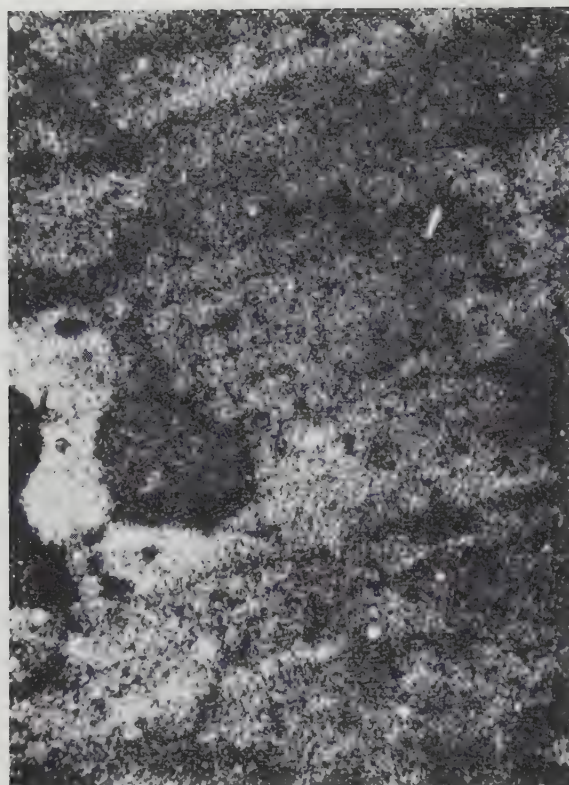


FIG. 38. — Autoradiographie d'une surface de fer polycristallin après adsorption d'ions HS^- au potentiel -1010 mV et micrographie de la même plaque.
G = $\times 75$.

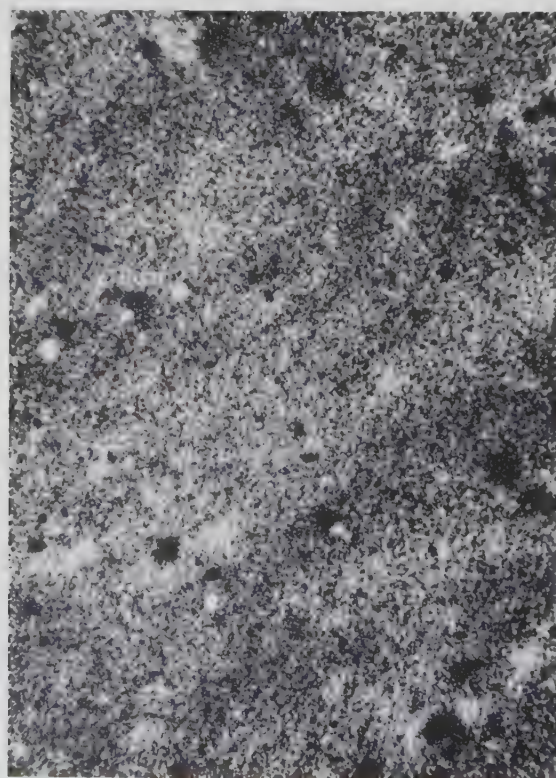


FIG. 39. — Autoradiographie d'une surface de fer monocristalline d'orientation voisine de (110) après adsorption d'ions HS^- au potentiel -940 mV.
G = $\times 75$.

— aux potentiels les plus négatifs, il demeure adsorbé des fractions importantes de couche monoatomique, ce qui explique la persistance du premier mécanisme de décharge à ces potentiels ;

— l'adsorption des ions, à potentiel constant, apparaît uniforme sur une surface monocristalline, mais peut varier d'une orientation à l'autre.

Après avoir ainsi étudié l'adsorption des ions HS^- sur le fer, au cours du dégagement cathodique de l'hydrogène, et après avoir montré dans le chapitre précédent l'existence de deux mécanismes distincts de décharge, dont l'un est lié à la présence d'hydrogène sulfuré, on se propose, dans le chapitre suivant, de donner une interprétation simple du rôle des ions HS^- adsorbés, dans le premier mécanisme de dégagement de l'hydrogène.

VI. RÔLE DES IONS HS^- ADSORBÉS SUR LE FER DANS LA DÉCHARGE CATHODIQUE DE L'HYDROGÈNE

Nous avons montré, dans le chapitre IV, l'existence d'un processus particulier de décharge de l'hydrogène faisant intervenir l'hydrogène sulfuré et nous avons isolé sa courbe de polarisation. Dans le chapitre précédent, nous avons établi que les ions HS^- , dans les mêmes conditions d'électrolyse, demeurent adsorbés sur le fer jusqu'aux potentiels les plus négatifs étudiés.

Nous allons maintenant tenter de donner une explication de la décharge de l'hydrogène suivant ce mécanisme particulier.

1. Essai d'interprétation du mécanisme I.

Aux potentiels les moins négatifs où le mécanisme I suit la droite de Tafel supérieure, le nombre d'ions HS^- adsorbés doit correspondre à peu près à celui que l'on trouverait pour une couche monoatomique complète. Il est donc difficile d'imaginer que les ions HS^- facilitent une décharge des ions H^+ en atomes suivant la réaction : $\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}$ et que ces atomes déchargés puissent s'adsorber en quantité suffisante sur une surface presque en totalité occupée par les ions HS^- , avant de pénétrer dans le fer.

Il est beaucoup plus facile d'admettre que les ions HS^- **conduisent des protons de la solution dans le métal, sans décharge**, suivant l'hypothèse de SUTRA et DARMOIS (69). Ce passage serait plus facile que la décharge suivant le mécanisme II, puisque le potentiel est, à même intensité, beaucoup moins négatif. Les ions HS^- adsorbés joueraient donc un véritable rôle catalytique, que l'on pourrait représenter par la réaction:



et les protons s'accumuleraient dans le métal.

Origine de la fragilité du fer.

Cette pénétration catalytique des protons serait donc un phénomène superficiel se produisant aussi bien avec un monocristal, du fer pur ou de l'acier extra-doux, puisque nous avons constaté des vitesses de diffusion voisines dans tous ces cas.

On a déjà remarqué (fig. 24) qu'à deux potentiels différents, la vitesse de diffusion ou de pénétration de l'hydrogène peut être la même et que cependant la fragilité n'est observée qu'aux potentiels correspondant à la droite de Tafel supérieure. Nous avons vu que l'empoisonnement de la surface par les ions HS^- , au-delà de E_o , a disparu ou tout au moins grandement diminué. Sur la droite de

Tafel supérieure, au contraire, on trouve que la recombinaison est nulle pour toutes les épaisseurs de diaphragme étudiées. Puisque tout diffuse, il faut donc bien qu'à plus forte épaisseur, la concentration dans le métal soit plus élevée. Ainsi donc, l'empoisonnement de la surface par les ions HS^- adsorbés, aux potentiels de la droite supérieure, crée dans le métal une forte concentration en protons, au voisinage de la face cathodique.

Comme nous avons vu que la fragilité n'est pas due seulement à la pénétration des protons, il faut admettre qu'elle dépend de cette **concentration**.

Le chargement cathodique d'un échantillon de fer, dans le domaine de la droite de Tafel supérieure, provoquera la diffusion forcée de l'hydrogène à une vitesse égale à l'intensité d'électrolyse. La concentration en protons va donc croître. Quand elle aura atteint une valeur assez élevée C_m , de l'hydrogène moléculaire finira par se dégager en surface. Admettons que la fragilité n'apparaisse qu'au-delà d'un seuil de recombinaison interne correspondant à une concentration C_0 . Il y aura fragilité pour $C_m > C_0$. Le seuil de recombinaison sera plus élevé pour du fer de haute pureté que pour du fer ordinaire. Il dépendra encore de l'état de perfection du réseau cristallin. Il diminuera si l'échantillon chargé est soumis à des déformations mécaniques et on pourra ainsi expliquer les résultats de BASTIEN, AZOU et AMIOT (70) sur la rupture différée d'éprouvettes chargées. Le seuil de recombinaison C_0 représente la concentration en protons dans le métal, mais non la quantité d'hydrogène atomique ou moléculaire accumulé par recombinaison interne. Avec du fer de haute pureté, C_0 sera voisin de C_m ; la concentration en protons sera élevée, mais la quantité recombinée et occluse sera faible de sorte qu'il n'y aura pas fragilité. Les résultats de S. BESNARD se trouvent ainsi expliqués tout en tenant compte de la pénétration facile des protons.

Enfin, si on se place dans les conditions d'électrolyse représentées par la droite de Tafel inférieure, les protons continuent à pénétrer dans le métal suivant le mécanisme I, mais l'empoisonnement de la surface étant devenu faible ou nul, leur concentration à l'équilibre sera beaucoup plus petite que précédemment. En la représentant par C_m , on aura maintenant : $C_m < C_0$ et il n'y aura plus fragilité. On comprend donc que celle-ci cesse au potentiel critique E_c où l'empoisonnement de la surface disparaît.

En résumé, la fragilité du fer, par chargement cathodique en présence de H_2S , aurait une double cause : la pénétration des protons dans le métal par effet catalytique des ions HS^- adsorbés, la concentration croissante en protons résultant d'une difficulté superficielle de recombinaison due au blocage des sites de recombinaison par les ions HS^- adsorbés.

Si les conditions sont telles (droite de Tafel supérieure) que la concentration réalisée dépasse le seuil de recombinaison, pour un métal donné, l'hydrogène atomique ou moléculaire se forme dans le métal et la fragilité apparaît. Si le seuil de recombinaison n'est pas atteint, la fragilité n'apparaît pas. Aux potentiels inférieurs au potentiel critique, la pénétration des protons reste élevée, mais l'empoisonnement étant devenu faible, le seuil de recombinaison interne n'est jamais atteint.

2. Interprétation du mécanisme II.

Nos expériences ne permettent pas de savoir si les protons introduits dans le métal passent ensuite à l'état d'atomes et si ces atomes diffusent vers la surface où ils se recombineraient en hydrogène moléculaire ou bien si ce sont les protons demeurés sous cette forme dans le métal qui diffuseraient vers la surface avec formation superficielle d'hydrogène atomique suivi d'une recombinaison en molécules. Dans le premier cas, l'hydrogène atomique, comme les protons, serait soluble dans le fer. Dans le second cas il pourrait ne pas l'être.

Ces deux hypothèses conduisent à une explication différente du mécanisme II. En effet, comme ce mécanisme ne permet aucune pénétration d'hydrogène, cela impose, dans la première hypothèse, qu'il n'y ait pas d'hydrogène atomique formé en surface pendant que l'hydrogène se dégage suivant

ce processus. Il faudrait alors admettre que les électrons sortent du métal et vont décharger des protons de la solution. GURNEY (71) l'avait admis pour établir une théorie quantique de la surtension et c'était autrefois une opinion répandue (72). En revanche, si l'hydrogène atomique n'est pas soluble dans le fer d'une manière appréciable, il suffirait d'admettre que les électrons se combinent aux protons ou même aux molécules d'eau qui seraient adsorbées aux endroits libérés par les ions HS^- . La rupture de la molécule d'eau conduirait à la formation d'un atome d'hydrogène et d'un ion OH^- . Un tel mécanisme est admis par BOCKRIS et POTTER (73) pour expliquer le dégagement de l'hydrogène sur le nickel. En partant de la même idée, JOLIBOIS (74) fournissait une explication simple de nombreux phénomènes d'électrolyse.

Si le mécanisme II ne s'établit qu'aux points libérés par les ions HS^- désorbés, on comprend que son intensité croisse quand les potentiels deviennent plus négatifs. Au contraire, l'intensité du mécanisme I diminue, aux potentiels négatifs, malgré une surtension de plus en plus élevée ; nous allons voir que cette remarque peut apporter quelque lumière sur l'origine de la surtension associée au mécanisme I.

3. Origine de la surtension associée au mécanisme de décharge I.

Nous allons d'abord montrer que la surtension n'est pas due, au moins pour une part appréciable, à l'accumulation d'hydrogène dans le fer. En effet, on a toujours observé la même droite de Tafel supérieure (fig. 32) quelle que soit l'épaisseur du diaphragme. Comme tout l'hydrogène déchargé diffuse, sa concentration est plus élevée au voisinage de la surface quand l'épaisseur est plus grande ; cette variation n'apporte cependant aucune modification décelable dans la valeur de la surtension.

La surtension doit donc être liée à une énergie d'activation nécessaire pour produire la réaction catalytique :



Pour les faibles intensités (droite de Tafel supérieure) la surtension du mécanisme I est nettement plus faible que celle demandée par le mécanisme II. Mais pour les intensités plus élevées, quand le mécanisme II entre en jeu, on a déjà remarqué que, malgré l'accroissement de plus en plus grand de la surtension, la vitesse de la réaction I diminue. Ceci suggère que ce mécanisme se trouve freiné aux potentiels négatifs malgré un apport d'énergie croissant. Si cet apport d'énergie était conféré aux protons qui pénètrent dans le métal, il semblerait que l'intensité de décharge doive devenir de plus en plus grande jusqu'à atteindre une valeur limite due à la diffusion. Mais on n'observerait pas une diminution de l'intensité. On peut donc se demander si, au moins pour une part importante, l'énergie de surtension ne serait pas plutôt reçue par les ions HS^- adsorbés : **leur effet catalytique ne pourrait se manifester qu'en leur fournissant une énergie minimale.**

D'autre part nous connaissons à chaque potentiel une valeur approchée de la vitesse de réaction du mécanisme I, c'est-à-dire le nombre de protons qui entrent dans le métal par l'effet catalytique des ions HS^- adsorbés ; nous connaissons aussi le nombre de ces anions adsorbés. On peut donc calculer facilement, pour un potentiel donné, le nombre moyen de passages de protons par seconde, catalysés par un ion HS^- adsorbé. On a porté, dans le tableau VI, la vitesse de la réaction I en mA/cm^2 , le nombre ν de protons diffusant par seconde et par centimètre carré ($\nu = 6,24 \cdot 10^{15} \cdot i_{\text{mA}}$), le nombre d'ions HS^- adsorbés par centimètre carré et la valeur du rapport $\frac{\nu}{n}$ cherché. Ces valeurs sont tirées des courbes des figures 34 et 37.

La courbe correspondante est représentée sur la figure 40. On voit que le nombre moyen de passages par seconde et par ion HS^- est faible aux potentiels peu négatifs où ceux-ci sont très nombreux ; puis, quand leur nombre diminue, aux potentiels plus négatifs, on constate que le nombre de passages par ion tend vers une limite indépendante de la surtension : environ 2,7 passages par seconde

TABLEAU VI.

POTENTIEL (mV)	INTENSITÉ RÉACTION 1 (mA cm ²)	η_{HS} 10^{-13} cm ²	η_{H^+} 10^{-13} cm ²	$\frac{\eta_{HS}}{\eta_{H^+}}$ / s
1 000	0,25	0,00	1,50	2,00
1 550	0,31	0,70	1,03	2,70
1 500	0,30	0,05	2,43	2,57
1 450	0,48	1,17	3,0	2,57
1 400	0,57	1,35	3,50	2,04
1 350	0,70	1,6	4,37	2,72
1 300	0,8	1,8	5,0	2,70
1 200	0,8	2,2	5,0	2,20
1 150	0,75	2,4	4,7	1,05
1 100	0,04	2,6	4,0	1,53
1 050	0,44	2,8	2,75	0,08
1 000	0,28	3,0	1,75	0,58
950	0,17	3,2	1,1	0,33
900	0,11	3,4	0,60	0,21
850	0,07	3,6	0,44	0,12
800	0,04	3,75	0,20	0,07

et par ion. Ainsi, même en rendant le potentiel de plus en plus négatif, on ne peut augmenter le nombre de passages par ion au-delà d'une certaine limite. Mais alors, on se demande pourquoi une surtension de plus en plus élevée est nécessaire pour assurer le passage de protons de moins en moins nombreux, à vitesse de passage constante.

On ne peut répondre à cette question sans remarquer encore que les anions HS^- sont fixés très solidement sur la cathode sans doute par adsorption chimique et que cependant ils sont desorbés à des potentiels assez négatifs. La desorption n'aurait-elle pas lieu quand l'énergie électrique est au moins égale à l'énergie d'adsorption ? S'il en est ainsi, la desorption à potentiel négatif laisserait adsorbés sur la surface, les anions de plus grande énergie d'adsorption à énergie d'adsorption variable serait due à la diversité des sites ou des centres actifs superficiels. Que la surface ait un tel « spectre énergétique » est tout à fait probable. Nous avons pu ainsi montrer avec L. PIÉSSY (24) que les atomes de soufre sont adsorbés chimiquement à la surface du cuivre avec tout un éventail d'énergies d'adsorption.

On en trouve encore une autre preuve dans les travaux de HAÏSSINSKY et de ses élèves (75) sur le dépôt de polonium ou de bismuth sur des cathodes métalliques à partir de solutions assez diluées pour que le dépôt total corresponde à moins d'une couche mono-atomique. On observe dans ces expériences que pour chaque tension de dépôt croissante, on ne peut décharger qu'une fraction des ions contenus dans la solution. Il faut accroître la surtension pour en décharger une nouvelle quantité. HAÏSSINSKY (76) a montré que cet arrêt remarquable dans la décharge doit se produire quand les ions métalliques, en se déposant, ont saturé les centres les plus actifs. Il faut alors fournir une énergie d'activation supplémentaire pour que d'autres atomes puissent se fixer sur des points moins actifs de la surface.

Si nous supposons de même, que la surtension doit être d'autant plus grande que l'énergie de fixation des ions HS^- demeure adsorbés est elle-même plus élevée, il devient facile d'expliquer

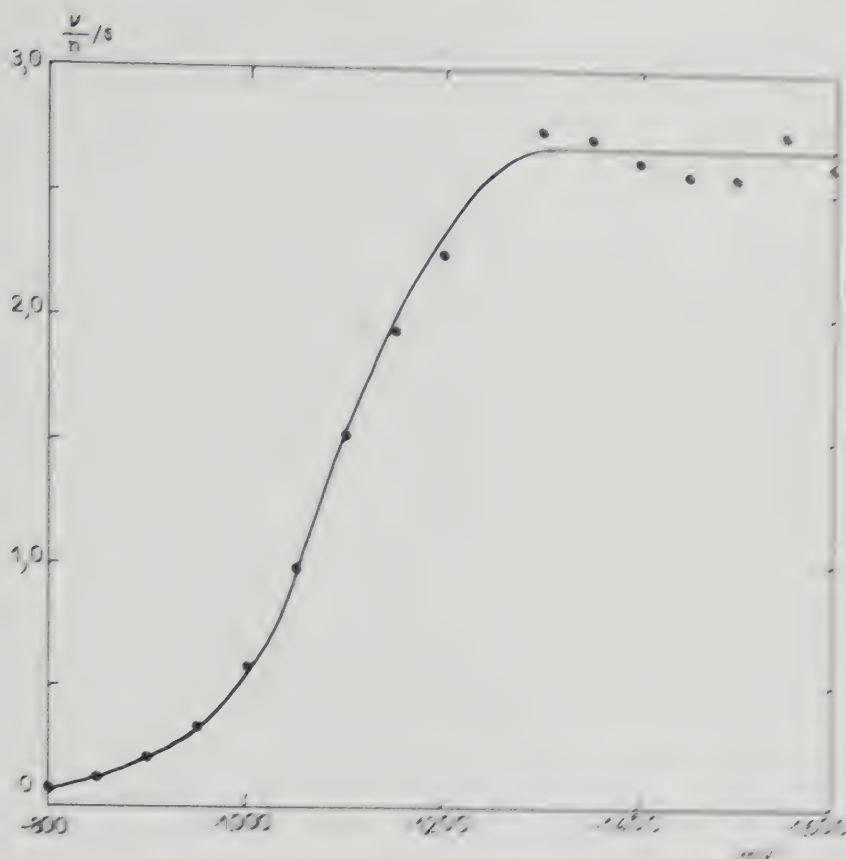


Fig. 40. — Nombre moyen de passages de proton par ion HS^- adsorbé et par seconde, en fonction du potentiel, à 60°C.

comment l'intensité peut devenir plus faible quand la surtension ne cesse de croître. Aux potentiels de plus en plus élevés, il se crée sur la surface de la cathode de plus en plus d'ions HS^- d'adsorption de plus en plus grande et il faut leur fournir de plus en plus d'énergie pour qu'ils puissent assurer leur effet catalytique. Au contraire, aux potentiels moins élevés, un grand nombre d'anions HS^- à plus faible énergie d'adsorption demeurent adsorbés sur la surface et il suffit d'une faible surtension pour en amener un nombre suffisant dans l'état énergétique assurant la réaction.

Il se pourrait, en somme, que les ions HS^- assurent le passage des protons quand la surtension est faible.

Il n'est pas possible actuellement de préciser davantage le mécanisme 1, mais nous avons pu cependant déjà montrer que ce mécanisme correspond à un passage des protons de la solution vers le métal, passage catalysé par les ions HS^- adsorbés. Cet effet catalytique n'est obtenu que si l'on fournit aux ions HS^- une énergie d'autant plus grande que leur énergie d'adsorption est plus forte.

La surtension, dans ce mécanisme, serait donc en relation directe avec le surplus énergétique de la réaction. L'analyse expérimentale de la courbe de la figure 40 nous permet de constater que l'on comprend que l'on puisse retrouver la loi de Tafel. Mais on se rend compte aussi que la pente de la droite de Tafel supérieure doit dépendre du métal et de son état de surface. On peut alors se demander s'il est utile de rechercher une valeur réelle pour ce coefficient i . Il semblerait plutôt

qu'il faille établir une relation entre b et la chaleur de fixation des anions adsorbés. On comprend aussi que des impuretés en bloquant des centres actifs, modifient le spectre énergétique des sites restés libres et amènent ainsi une modification du coefficient b des droites de Tafel.

CONCLUSIONS

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'étudier le processus de dégagement cathodique de l'hydrogène à la surface du fer en présence d'hydrogène sulfuré.

1) Nous avons d'abord, au cours de l'introduction, précisé notre méthode de recherche : ne pas s'en tenir à l'observation de l'intensité et de la surtension au cours de la décharge cathodique de l'hydrogène, mais étudier ces facteurs électrochimiques en fonction d'autres phénomènes : la diffusion de l'hydrogène dans le fer et l'adsorption des anions à la cathode. Ces phénomènes prennent une importance particulière en présence d'hydrogène sulfuré, ce qui justifie l'étude en présence de ce composé.

2) Pour trouver des conditions expérimentales simples, il fallait pouvoir se rendre maître du phénomène de pénétration de l'hydrogène dans le fer. C'est ce qu'il a été possible de réaliser en solution diluée.

En effet, l'étude du dégagement cathodique de l'hydrogène sur le fer à partir de **solutions diluées** acides, de pH allant de 1,7 à 6,5 révèle que la pénétration de l'hydrogène dans la cathode, mise en évidence par l'apparition de **soufflures sur le métal**, ou par la **fragilité** communiquée à des éprouvettes de traction, ne se produit qu'en **présence d'hydrogène sulfuré**.

Ainsi, sans changer pratiquement ni le pH des solutions, ni leur concentration en anions ou en cations, on peut facilement passer du **dégagement sans pénétration** d'hydrogène à la **décharge avec diffusion rapide**, simplement par **addition d'hydrogène sulfuré**. En solution diluée, H_2S crée donc les conditions de pénétration de l'hydrogène.

3) En poursuivant cette étude à différentes intensités de décharge cathodique, on constate que **l'action fragilisante de H_2S** disparaît au-delà d'une **densité critique** de courant d'électrolyse.

4) Cette densité critique de non-pénétration de l'hydrogène croît avec la teneur en hydrogène sulfuré.

5) En milieu dilué de chlorure de sodium, en solution dans l'eau bidistillée désaérée et contenant de l'hydrogène sulfuré, les courbes de polarisation (tension-densité de courant) se décomposent en **deux droites de Tafel** successives raccordées par un domaine de transition rapide du potentiel. La première dépend de la concentration en hydrogène sulfuré, la seconde en est indépendante.

6) Ces mesures ont été réalisées au moyen d'un appareillage spécialement adapté, qui a permis d'évaluer la **surtension en solution diluée** par une méthode de **coupure unique**, dont la **limite de validité** a été précisée.

7) La densité critique est associée à un **potentiel critique, E_c** , situé à la limite du domaine de transition rapide du potentiel, au début de la droite de Tafel inférieure.

8) Les résultats apportés par l'étude de la fragilité ont été précisés en examinant quantitativement la **diffusion de l'hydrogène** à travers un diaphragme dont une face fonctionne comme cathode tandis que l'autre est exposée au vide pour permettre la désorption de l'hydrogène.

La **vitesse de diffusion** de l'hydrogène a été exprimée, non pas comme un volume dégagé par unité de temps, mais comme une **intensité fictive** de courant électrique de façon à permettre une comparaison facile avec l'intensité d'électrolyse.

On a ainsi montré que **l'intensité de diffusion** de l'hydrogène est **égale à l'intensité d'électrolyse** dans le domaine de la **droite de Tafel supérieure**, quelle que soit l'épaisseur du diaphragme.

En revanche, **au-delà du potentiel critique**, E_c (droite de Tafel inférieure), **l'intensité de diffusion décroît**, quand le potentiel devient plus négatif et que **l'intensité d'électrolyse croît**.

9) Toutes les mesures sont effectuées sur des diaphragmes dont les faces cathodiques possèdent des **états de surface définis et reproductibles**. On a montré, en effet, que par électrolyse préalable à potentiel assez négatif, il ne demeure pas d'oxyde sur la surface, mais seulement des atomes d'oxygène adsorbés chimiquement dont la quantité et l'état énergétique sont imposés par ce potentiel.

10) Les intensités de diffusion, à potentiel et épaisseur de diaphragme donnés, sont sensiblement égales, aussi bien avec de l'acier extra-doux que du fer spectroscopiquement pur ou un monocristal.

11) Pour des potentiels plus négatifs que E_c , l'intensité de diffusion croît quand l'épaisseur du diaphragme diminue. En extrapolant les résultats obtenus, à épaisseur nulle, on établit que **l'intensité limite de diffusion est beaucoup plus faible que l'intensité d'électrolyse**.

12) On montre ensuite, en étudiant la recombinaison d'un excès d'hydrogène enfermé dans le métal, que la pénétration de l'hydrogène n'est pas due, comme on l'admet souvent, à une difficulté de recombinaison de l'hydrogène en molécules à la cathode, mais à un **phénomène primaire qui introduit l'hydrogène dans le fer** indépendamment du processus de recombinaison.

13) La recombinaison en hydrogène moléculaire devient facile au-delà du potentiel critique E_c et semble être devenue indépendante de la valeur du potentiel.

14) On montre encore, qu'au-delà de E_c , tout l'hydrogène correspondant à l'intensité d'électrolyse n'est pas préalablement introduit dans le métal et que cela impose **l'existence de deux mécanismes différents** de décharge de l'hydrogène en présence de H_2S . L'un introduit l'hydrogène dans le métal (mécanisme I), l'autre ne provoque aucune pénétration (mécanisme II).

15) L'intensité limite de diffusion, au-delà de E_c , fournit, en première approximation, la vitesse du mécanisme I. On peut alors, à partir de la courbe de polarisation globale, tracer les **courbes de polarisation propres** de ces deux mécanismes.

On trouve ainsi que le **mécanisme I est à peu près représenté**, aux potentiels peu négatifs, **par la droite de Tafel supérieure**; il passe par un maximum aux potentiels plus négatifs et se prolonge, aux potentiels très négatifs, par une nouvelle droite inclinée de telle manière que son intensité diminue constamment.

Le **mécanisme I** assure, seul, la **pénétration de l'hydrogène** dans le fer par **introduction dans le métal, avant dégagement** en hydrogène moléculaire. **Il dépend de la concentration en hydrogène sulfuré.**

Le **mécanisme II** est représenté par une **droite unique confondue** avec la **droite de Tafel inférieure**, aux plus fortes densités de courant. Ce mécanisme ne provoque **aucune pénétration d'hydrogène**. Il est **indépendant de la concentration en hydrogène sulfuré**.

Aux faibles intensités, l'hydrogène se dégage donc à peu près uniquement suivant le mécanisme I, puis l'intensité d'électrolyse croissant, l'importance de ce mécanisme décroît et il est peu à peu remplacé par le mécanisme II.

16) L'étude de l'adsorption des ions HS^- sur le fer dans les conditions qui ont permis d'établir l'existence des deux mécanismes de décharge, a mis en évidence les points suivants : les **ions HS^- sont adsorbés chimiquement** à la surface du métal; leur nombre décroît quand le potentiel devient plus négatif. Il est d'autant plus petit, à potentiel donné, que la concentration en hydrogène sulfuré est plus faible.

17) Dans le domaine de la droite de Tafel supérieure (mécanisme I), les ions HS^- adsorbés forment une couche mono-atomique à peu près complète. Dans le domaine de la droite de Tafel inférieure, les ions HS^- adsorbés sont encore nombreux. On rapproche ce fait de la persistance du mécanisme I aux potentiels très négatifs.

18) La discussion des résultats précédents permet d'interpréter le mécanisme I de la manière

suivante : les **ions HS^- adsorbés** sur le fer **conduisent les protons H^+ de la solution dans le métal, sans décharge**, suivant l'hypothèse de SUTRA et DARMOIS. Nous proposons la réaction :



Chaque ion HS^- adsorbé ne peut assurer qu'un nombre limité de passages par seconde. Ceci, joint au fait que le nombre d'anions HS^- adsorbés décroît quand le potentiel devient plus négatif explique que la vitesse de réaction suivant ce mécanisme diminue.

19) Le rôle de la concentration en hydrogène sulfuré est alors facilement expliqué : quand elle croît, l'intensité de diffusion est plus grande, à même potentiel, puisqu'il demeure davantage d'anions adsorbés à même potentiel.

20) Quand le potentiel devient plus négatif, il faut accroître constamment la surtension pour n'assurer qu'une vitesse de réaction, suivant le mécanisme I, de plus en plus faible.

Ce fait a pu être interprété en s'appuyant sur la théorie de HAÏSSINSKY qui met en évidence le rôle de l'hétérogénéité des surfaces sur la surtension de dépôt cathodique en solution extrêmement diluée. On a supposé que les **ions HS^- adsorbés n'assurent leur effet catalytique que si on leur fournit une énergie d'autant plus élevée que leur énergie d'adsorption est plus grande**. Comme d'autre part on a admis, qu'aux potentiels très négatifs, seuls demeurent adsorbés les anions de plus forte énergie de fixation, on voit qu'il faut fournir une surtension de plus en plus élevée pour opérer la décharge suivant le mécanisme I.

Comme la variation des chaleurs d'adsorption à la surface du métal pourrait être une fonction exponentielle du taux de recouvrement, on conçoit que l'on puisse retrouver la loi de Tafel.

Selon cette conception, la surtension a pour origine la fixation exothermique des anions HS^- sur la surface cathodique. Il n'existerait donc pas de valeur théorique idéale pour le coefficient b de Tafel. Celui-ci dépendrait essentiellement de l'état de surface du métal et aussi bien de sa pureté que de son état de perfection cristallin.

21) A l'effet catalytique de pénétration des protons, les ions HS^- adsorbés en ajoutent un autre. Tant que les ions HS^- sont très nombreux sur la surface (droite de Tafel supérieure), la **réaction de dégagement de l'hydrogène moléculaire est inhibée** faute de sites libres en nombre suffisant. La concentration en protons dans le métal augmente. Pour concilier le fait que les protons pénètrent aussi bien dans un métal pur ou un monocristal que dans l'acier extra-doux, avec le fait que le fer pur reste moins fragile par chargement cathodique et absorbe moins d'hydrogène, on a admis que la fragilité n'est pas due seulement à la pénétration des protons dans le fer, mais à leur concentration croissante. Elle apparaîtrait au-delà d'un **seuil de recombinaison interne** des protons en hydrogène atomique ou moléculaire croissant avec la pureté du métal et la perfection du réseau cristallin.

Si la concentration en protons imposée par les conditions d'électrolyse dépasse ce seuil, la fragilité apparaît. Dans le domaine de la droite de Tafel supérieure, on atteindra le seuil de recombinaison interne, sauf avec le fer très pur. Au contraire, à partir du potentiel critique E_0 , le nombre d'anions HS^- adsorbés étant plus faible et la recombinaison devenue aisée, la concentration en protons demeurera toujours inférieure au seuil et il n'y aura plus fragilité.

En résumé, l'observation du dégagement cathodique de l'hydrogène sur le fer, en solution diluée de chlorure de sodium et en présence de H_2S , avec étude simultanée de la diffusion de l'hydrogène et de l'adsorption des anions HS^- , offre des conditions simples qui nous ont permis d'isoler expérimentalement deux mécanismes différents et successifs de dégagement de l'hydrogène.

L'étude du premier mécanisme nous a conduit à admettre que le dégagement cathodique de l'hydrogène s'effectue, dans ce cas, par passage préalable des protons de la solution dans le métal grâce à un effet catalytique opéré par les anions adsorbés HS^- dès qu'on leur fournit une énergie

suffisante, croissante avec leur énergie d'adsorption. Cet excès d'énergie est fourni par la surtension qui se trouverait ainsi expliquée.

Ces mêmes ions HS^- adsorbés gênent la recombinaison superficielle en hydrogène moléculaire, tant qu'un certain potentiel critique n'est pas atteint. En-deçà de ce potentiel, la concentration en protons dans le fer croît au cours de l'électrolyse. La fragilité apparaîtrait quand cette concentration atteindrait un seuil de recombinaison interne propre au métal.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LE BLANC (M.). — *Traité d'électrochimie*. Paris 1904.
- (2) LE BLANC (M.). — *Z. Physik. Chem.*, 1891, **8**, 299.
- (3) CASPARI (W. A.). — *Z. Physik. Chem.*, 1899, **30**, 89.
- (4) TAFEL (J.). — *Z. Physik. Chem.*, 1900, **34**, 200; 1905, **50**, 641, 713.
- (5) ERDEY-GRUZ (T.) et VOLMER (M.). — *Z. Physik. Chem.*, 1930, **150**, 203.
- (6) AUDUBERT (R.). — *J. Phys. et Rad.*, 1942, **3**, 81.
- (7) VAN RYSELBERGHE (P.). — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1226.
- (8) FRUMKIN (A.). — *Disc. Farad. Soc.*, 1947, 57.
- (9) PARSONS (R.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47**, 1332; 1958, **54**, 1053.
- (10) DARMOIS (G.) et DARMOIS (E.). — *C. R.*, 1955, **241**, 916.
- (11) HICKLING (A.) et SALT (F. W.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1942, **38**, 474.
- (12) SCHULDINER (S.) et WHITE (R. E.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1950, **97**, 433.
- (13) BOCKRIS (J. O'M.). — *Chem. Revs.*, 1948, **43**, 525.
- (14) DARMOIS (G.) et DARMOIS (E.). — *Électrochimie théorique*. Masson Ed., Paris 1960.
- (15) HORIUTI (J.). — *J. Res. Inst. Catalysis, Hokaido Univ.*, 1948, **1**, 8.
- (16) — *Trans. Symp. Electr. Processes*, J. Wiley, Ed., 1961.
- (17) JOLIBOIS (P.) et NICOL (A.). — *C. R.*, 1946, **223**, 225.
JOLIBOIS (P.). — *C. R.*, 1941, **212**, 981.
JOLIBOIS (P.) et SPRETER (V.). — *C. R.*, 1948, **226**, 1149; 1949, **229**, 167.
- (18) BÉNARD (J.) et ALBERT (Ph.). — *C. R.*, 1947, **224**, 45.
- (19) CHAUDRON (G.), LACOMBE (P.) et YOUSSEF (G.). — *C. R.*, 1949, **229**, 201.
- (20) HILLSON (P. J.) et RIDEAL (E. K.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A **199**, 295; 310.
- (21) FISCHER (H.) et HEILING (A.). — *Z. f. Elektrochem.*, 1950, **54**, 184.
- (22) HEATH (H. R.). — *Brit. J. Appl. Phys.*, 1952, **3**, 13.
- (23) SCHULDINER (S.) et HOARE (J. P.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1956, **103**, 179, 237.
- (24) MOREAU (L.), CHAUDRON (G.) et PORTEVIN (A.). — *C. R.*, 1942, **214**, 554.
- HERZOG (E.). — *Corr. et Anti-corr.*, 1954, **2**, 91.
- (25) BESNARD (S.). — *Thèse*, Paris, 1961.
- (26) BASTIEN (P.) et AMIOT (P.). — *C. R.*, 1954, **238**, 2238.
- (27) BASTIEN (P.) et AMIOT (P.). — *C. R.*, 1955, **241**, 1760.
- (28) BESNARD (S.) et TALBOT (J.). — *C. R.*, 1957, **244**, 1193.
- (29) BLANCHARD (P.) et TROIANO (A. R.). — *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 1960, **57**, 409.
PLUSQUELLEC (J.), AZOU (P.) et BASTIEN (P.). — *C. R.*, 1957, **244**, 1195.
- (30) GOUY (G.). — *Ann. Chim. Phys.*, 1903, **29**, 145.
- (31) LIPPMANN (G.). — *Ann. Chim. Phys.*, 1877, **12**, 265.
- (32) HERASYMENKO (P.) et SLENDYK (I.). — *Z. Physik. Chem.*, 1930, A **149**, 123.
- (33) HEYROVSKY (J.). — *Act. Sci. et Ind.*, 1934, n° 90.
- (34) PIONTELLI (R.). — *C. I. T. C. E.*, 2^e réunion, 1950, p. 185.
- (35) KOLOTYRKIN (Ja. M.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1961, **108**, 209.
- (36) BROUILLET (Ph.). — *Mét. et Corr.*, 1955, **30**, 192.
- (37) KOLOTYRKIN (Ja. M.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1959, **55**, 455.
- (38) DUFLLOT (J.). — *Rev. Mét.*, 1952, **49**, 35.
- (39) BESNARD (S.). — *Thèse*, Paris, 1961.
- (40) BASTIEN (P.). — *Rev. Mét.*, 1941, **38**, 272; 1945, **42**, 205.
PLUSQUELLEC (J.). — *Rev. Mét.*, 1960, **57**, 215.
- (41) ATEN (A. H. W.) et ZIEREN (F. M.). — *Rec. Trav. Chim.*, 1930, **49**, 641.
BASTIEN (P.). — *Rev. Mét.*, 1941, **38**, 225.
- (42) BARNATT (S.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1952, **99**, 549.
- (43) BOCKRIS (J. O'M.) et AZZAM (A. M.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1952, **48**, 145.
BREITER (M.) et GUGGENBERGER (Th.). — *Z. f. Elektrochem.*, 1956, **60**, 594.
- (44) PIONTELLI (R.). — *Électrochimie, électrodes de référence et constitution de la couche double. Colloque n° 73 du C. N. R. S.*, Paris, 1957, p. 251.
- (45) HICKLING (A.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1937, **33**, 1540.

- HICKLING (A.) et SALT (F. W.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1940, **36**, 1226.
- (46) STAICOPOULOS (D.), YEAGER (E.) et HOVORKA (F.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1951, **98**, 68.
- (47) NEWBERRY. — *Trans. Farad. Soc.*, 1947, **43**, 127.
- PIONTELLI (R.), BERTOCCI (U.) et coll. — *Z. f. Elektrochem.*, 1954, **58**, 86.
- BERTOCCI (U.). — *Z. f. Elektrochem.*, 1957, **61**, 434.
- SCHULDINER (S.) et WHITE (R. E.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1950, **97**, 433.
- (48) BOCKRIS (J. O'M.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1947, **43**, 417.
- (49) LE BOUCHER (B.). — *Z. f. Elektrochem.*, 1958, **62**, 819.
- (50) EPELBOIN (I.), BROUILLET (Ph.) et FROMENT (M.). — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 85.
- (51) BASTIEN (P.). — *Rev. Mét.*, 1941, **38**, 225.
- (52) DELAHAY (P.) et MATTAX (C. C.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5314.
- (53) BASTIEN (P.) et AMIOT (P.). — *Rev. Mét.*, 1958, **55**, 24.
- (54) BALEZIN (S. A.). et SOLOVEI (D. Ya.). — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1950, **75**, 811.
- (55) NORTON (F. J.). — *J. Appl. Phys.*, 1940, **11**, 262.
- (56) TUGOV (N. I.) et TSYGANOV (G. A.). — *Cf. Chem. Abstracts*, 1956, **50**, 3927.
- (57) BOURION (R.). — *J. Phys. et Rad.*, 1951, **12**, 930.
- (58) LE BOUCHER (B.), LIBANATI (C.) et LACOMBE (P.). — III^e Colloque de Métallurgie, Saclay, 1959, p. 205.
- (59) FOURETIER (G.). — *C. R.*, 1944, **218**, 194.
- (60) LE BOUCHER (B.), LIBANATI (C.) et LACOMBE (P.). — *C. R.*, 1959, **248**, 2578.
- (61) PLESSY (L.), LE BOUCHER (B.) et LACOMBE (P.). — *C. R.*, 1962, **254**, 2765.
- (62) PLUSQUELLEC (J.), AZOU (P.) et BASTIEN (P.). — *C. R.*, 1958, **246**, 3454.
- (63) BAGOTSKAYA (I. A.) et OSHE (A. I.). — *Soviet Electrochemistry*, 1961, **1**, 117.
- (64) JOLIO (F.). — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 119.
- (65) HACKERMAN (N.) et POWERS (R. A.). — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 139.
- POWERS (R. A.) et HACKERMAN (N.). — *J. Electrochem. Soc.*, 1953, **100**, 314.
- HACKERMAN (N.) et STEPHENS (S. J.). — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 904.
- (66) SCHWABE (K.). — *Electrochim. Acta*, 1962, **6**, 223.
- (67) PLESSY (L.). — *Thèse*, Paris, 1963.
- (68) KOLOTYRKIN (Ja. M.) et MEDVEDEVA (L. A.). — *Dokl. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 1961, **140**, 168.
- (69) SUTRA (G.). — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 66.
- (70) BASTIEN (P.) et AZOU (P.). — *C. R.*, 1951, **232**, 60.
- BASTIEN (P.) et AMIOT (P.). — *C. R.*, 1955, **241**, 1760.
- (71) GURNEY (R.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A **134**, 137.
- (72) ATEN (A. W. H.) et BOERLAGE (L. M.). — *Rec. Trav. Chim.*, 1920, **29**, 720.
- (73) BOCKRIS (J. O'M.) et POTTER (E.). — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 614.
- (74) JOLIBOIS (P.). — *Act. Sc. et Ind.*, 1943, **973**.
- (75) COCHE (A.), FARRAGI (H.), AVIGNON (P.) et HAÏNSSINSKY (M.). — *J. Chim. Phys.*, 1949, **10**, 312.
- HAÏNSSINSKY (M.) et DANON (J.). — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, C 123.
- (76) HAÏNSSINSKY (M.). — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 21.
- (77) HAÏNSSINSKY (M.). — *La chimie nucléaire et ses applications*. Masson Ed., Paris 1957, 507.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SÉPARATION CHIMIQUE ET ÉLECTROCHIMIQUE DES CARBURES,
NITRURES ET SULFURES DANS LES ACIERS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 novembre 1962

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

MARC ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

JEAN ROCHE

IMPRIMÉ EN FRANCE
IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MAÇON — 7181

Avril 1963
C. P. P. P., n° 20006

Le Gérant : J. PINOT
Dépôt légal : 2^e-1963 — N° Éditeur : 244

